

LEHRBUCH DER PHYSIK



LEHRBUCH DER PHYSIK

VON

O. D. CHWOLSON

PROF. ORD. AN DER KAISERL. UNIVERSITÄT ZU ST. PETERSBURG

DRITTER BAND

DIE LEHRE VON DER WÄRME

ÜBERSETZT VON

E. BERG

ABTEILUNGSCHEF AM PHYSIKALISCHEN ZENTRALOBSERVATORIUM IN ST. PETERSBURG

MIT 259 EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1905

PRINTED IN GERMANY

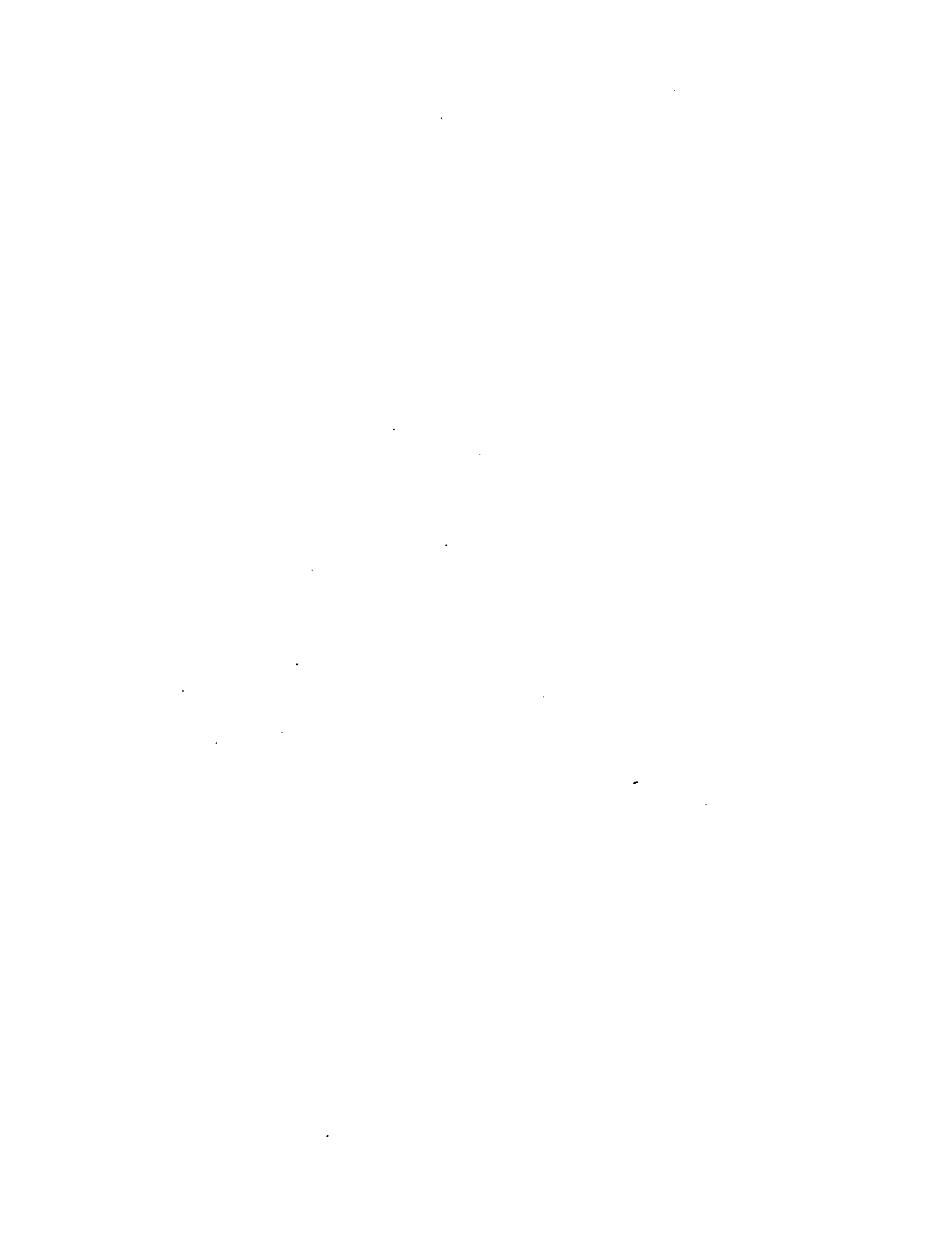
VORREDE ZUR DEUTSCHEN AUSGABE.

Als die Herausgabe einer deutschen Übersetzung meines Lehrbuches beschlossen wurde, wünschte die Verlagsbuchhandlung ein möglichst beschleunigtes Erscheinen der einzelnen Bände. Um dies Ziel zu erreichen, sollte die Übersetzung von Bd. III gleichzeitig mit derjenigen der ersten beiden Bände in Angriff genommen werden, und hatte Herr E. Berg, Abteilungschef am physikalischen Zentralobservatorium in St. Petersburg, die Güte, die Übersetzung von Bd. III zu übernehmen. Wenn die einzelnen Bände trotzdem in gröfseren Zwischenräumen erschienen sind, als ursprünglich beabsichtigt war, so lag dies daran, dafs die Umarbeitung für die zweite russische Auflage und für die deutsche Ausgabe viel mehr Zeit in Anspruch nahm, als ich erwartet hatte.

Herrn Abteilungschef E. Berg sage ich für die mit gröfster Gewissenhaftigkeit und Sachkenntnis ausgeführte Übersetzung meinen herzlichsten Dank.

St. Petersburg, im Juli 1905.

O. Chwolson.



INHALTSVERZEICHNIS DES DRITTEN BANDES.

Neunter Abschnitt.

Die Lehre von der Wärme.

Achtes Kapitel. Grundlagen der Thermodynamik.

Neuntes Kapitel. Anwendung der Thermodynamik auf Erscheinungen, die von uns bereits betrachtet wurden.

Neunter Abschnitt.

Die Lehre von der Wärme.

Erstes Kapitel.

Einleitung.

§ 1. **Wärmeenergie.** In Bd. I (S. 118) haben wir gesehen, dafs die Energie in verschiedenen Formen auftritt, welche in zwei Gruppen geteilt werden.

Zur ersten Gruppe gehören die Formen der kinetischen Energie, deren wesentliches Merkmal in der Bewegung der Materie besteht; die zweite Gruppe wird durch die Formen der potentiellen Energie gebildet, welche quantitativ durch die Lage der Materie bestimmt wird. Wir haben in Bd. I, S. 127 darauf hingewiesen, dafs eine potentielle Energie wahrscheinlich nicht existiert, und dafs es vielleicht möglich sein wird, alle Arten derselben auf bisher noch unbekannte Formen der kinetischen Energie zurück zu führen.

In den vorhergehenden zwei Bänden haben wir folgende Formen der Energie genauer betrachtet:

1. Die kinetische Energie eines sich bewegenden Körpers (Bd. I, S. 120); sie wird gemessen durch die lebendige Kraft oder Wucht

$$J = \frac{1}{2} \Sigma\, m v^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

des Körpers, wobei m die Masse, v die Geschwindigkeit derjenigen Teile bedeutet, aus denen wir uns den Körper zusammengesetzt denken. Wir schreiben jetzt genauer

$$J = \frac{1}{2} \int v^2 dm \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wo die Integration auf alle Elemente dm der Masse des Körpers ausgedehnt ist.

2. Die potentielle Energie der Massen, die sich nach dem Newtonschen Gesetz anziehen (Bd. I, S. 124).

Sie wird gemessen durch die Differenz $W_0 - W$, wo W_0 den gröfsten Wert bedeutet, den das Potential zweier aufeinander wirkender Massen, bei ihrer äufsersten, physikalisch möglichen, Annäherung erreichen kann, W aber — den Wert desselben Potentials, bei gegebener Lage der Massen (Bd. I, S. 233). Falls nur ein System materieller Punkte gegeben ist, stellt die Gröfse W das Potential des Systems auf sich selbst dar (Bd. I, S. 235).

3. Die strahlende Energie (Bd. II), welche sich als Energie einer besonderen Art von Bewegung darstellt, die sich im Äther fortpflanzt.

4. Die Energie eines elastisch deformierten Körpers. Einige spezielle Fälle dieser Form der Energie haben wir in Bd. I, S. 703 und 730 erwähnt.

Wir wenden uns jetzt dem Studium der Wärmeenergie zu, welche wir als kinetische Energie der Bewegung der kleinsten Teilchen oder Moleküle ansehen. Der Vorrat Q an Wärmeenergie wird durch die Formel (1) ausgedrückt

$$Q = \frac{1}{2} \Sigma m v^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Als Einheit der Wärmeenergie dient dabei diejenige, welche in einem absoluten System von Einheiten überhaupt als Einheit irgend einer Art von Energie benutzt wird, d. h. diejenige, welche einer Arbeitseinheit äquivalent ist (Bd. I, S. 118). Diese Einheit nennen wir mechanische Einheit der Wärmeenergie oder einfach der Wärme. In der Formel (3) sind unter m die Massen aller derjenigen kleinsten Teilchen des Körpers zu verstehen, welche sich in einem gegebenen Moment im allgemeinen mit ungleichen Geschwindigkeiten v bewegen.

Die gegenwärtig herrschende Ansicht, nach der nicht allein die Moleküle der chemischen Verbindungen, sondern auch die der Elemente in festem, flüssigem und auch in gasförmigem Zustande mit wenigen Ausnahmen mindestens zwei Atome enthalten, veranlafst uns anzunehmen, dafs diejenige Bewegung, deren lebendige Kraft (3) den Vorrat an Wärmeenergie darstellt, sich aus der Bewegung der Moleküle, vielleicht aber auch mehrerer miteinander verbundener Moleküle, die sich als Ganzes bewegen, und aus der inneren „intramolekularen“ Bewegung der Bestandteile der unzersetzten Moleküle zusammensetzt. Übrigens ist es sehr wahrscheinlich, dafs bei dem beständigen Zusammenstofsen der Moleküle infolge ihrer Bewegung oft ein Zerfall zusammengesetzter Moleküle in ihre Bestandteile stattfindet. Die Annahme eines solchen Zerfalles spielt eine wichtige Rolle in der Theorie gewisser physikalischer Erscheinungen, und wir werden auf dieselbe noch zu sprechen kommen, z. B. bei der Lehre von der Elektrolyse (Zerlegung von Substanzen, die von einem elektrischen Strome durchflossen werden).

Wärmeenergie ist die Energie der unregelmäfsigen, ungeordneten Bewegung; diese Bewegung bildet den äufsersten Gegensatz zu der Bewegung eines gegebenen Körpers (eines Systems von Molekülen), als Ganzes, bei welcher die Geschwindigkeiten aller Teilchen sich in strenger Abhängigkeit voneinander befinden; in der Kinematik wird nachgewiesen, dafs sich in jedem gegebenen Momente die Geschwindigkeit v eines Teilchens zusammensetzt aus der Geschwindigkeit v_1 der allen Teilchen gemeinsamen, fortschreitenden Bewegung und der Geschwindigkeit v_2 der Drehungsbewegung mit einer gewissen Winkelgeschwindigkeit ω um eine Achse, welche der Richtung der Geschwindigkeit v_1 parallel ist, wobei die Lage der Achse und die Geschwindigkeit ω für alle Teilchen die gleiche ist. Es giebt auch noch andere Fälle von regelmäfsiger, d. h. geordneter Bewegung der Teilchen eines, wenn auch nicht als Ganzes sich bewegenden Körpers. Hierher gehört z. B. die zusammengesetzte Bewegung einer Saite, welche aufser dem Grundton, noch eine Reihe von Obertönen giebt; weiter der analoge Fall der Bewegung einer tönenden Luftsäule in einer Röhre, die Bewegung einer Platte (Chladnische Klangfiguren), oder überhaupt die Bewegung der Teilchen eines beliebigen Mediums, in dem sich Schallwellen ausbreiten; ferner gehören hierher Wirbelbewegungen u. s. w.

Die Wärmebewegung ist vollkommen unregelmäfsig. Es ist leicht einzusehen, dafs gerade eine derartige Bewegung die wahrscheinlichste sein mufs. Stellen wir uns z. B. ein System sich bewegender Teilchen vor, bei dem der Charakter der Bewegung durch keine gegebenen Bedingungen bestimmt ist. Für jedes Teilchen sind im gegebenen Momente alle Richtungen der Bewegung gleich möglich, daher also auch gleich wahrscheinlich. In diesem Falle erweist sich die völlig ungeordnete Bewegung als die wahrscheinlichste, bei der alle Richtungen der Bewegung angenähert gleich oft vorkommen, wenn die Zahl der Teilchen sehr grofs ist. Die fortwährenden Zusammenstöfse der Teilchen untereinander müssen zur Herstellung einer solchen gleichmäfsig-ungeordneten Bewegung führen. Jede andere Verteilung der Geschwindigkeiten mufs weniger wahrscheinlich sein, am allerunwahrscheinlichsten ist aber eine solche Verteilung der Geschwindigkeiten, bei der das System sich als Ganzes bewegt. Die gleichmäfsig-ungeordnete Bewegung stellt sich von selbst her. Jede geordnete Bewegung wird durch bestimmte äufsere Ursachen, welche auf das System der Teilchen einwirken, hervorgerufen. Ist einmal eine solche Bewegung des Systems eingetreten, so kann sie, nach den Grundgesetzen der Mechanik (Trägheit), unbegrenzt fortdauern. Besteht aber die geringste Ursache, welche die unbehinderte Fortdauer der geordneten Bewegung stört, so mufs sich das Bestreben zum Übergang des Systems von der geordneten Bewegung zur gleichmäfsig-

ungeordneten Bewegung, als der wahrscheinlicheren, geltend machen. Ein entgegengesetztes Streben giebt es nicht: die gleichmäfsig-ungeordnete Bewegung der Teilchen kann nur unter ganz besonderen Bedingungen in eine geordnete übergehen.

Es ist nicht schwer, sich etwas Analoges bei einer Menschenmenge vorzustellen, in der sich Ordnung schwer herstellen läfst, Unordnung aber leicht entsteht. Die geordnete Bewegung wird durch besondere Umstände hervorgerufen und leicht gestört, d. h. sie besitzt das Bestreben, in die gleichmäfsig-ungeordnete Bewegung, als die wahrscheinlichste, überzugehen.

Wenden wir das Gesagte auf die Wärmebewegung, welche eben eine gleichmäfsig-ungeordnete ist, an, so gelangen wir zu folgendem wichtigen Schlusse:

Die Wärmebewegung der Moleküle ist die wahrscheinlichste Bewegung. Jede andere Bewegung der Materie, die nicht Wärmebewegung ist, ist bestrebt, in Wärmebewegung überzugehen. Ein solcher Übergang wird durch die geringsten Ursachen hervorgerufen, welche die Nicht-Wärmebewegung, d. h. eine mehr oder weniger geordnete Bewegung stören. Anders ausgedrückt:

Die Energie der Bewegung der Materie, welche nicht Wärmeenergie ist, hat das Bestreben, in Wärmeenergie überzugehen. Einen derartigen Übergang beobachten wir bei jedem Stofse, bei Reibung u. s. w. Wärmeenergie kann nur unter besonderen Umständen, sozusagen künstlich, in Nicht-Wärmeenergie der Bewegung der Materie umgewandelt werden.

Was wir unter „besonderen Umständen“ zu verstehen haben, wird später (s. Thermodynamik) erklärt werden.

Es dürfte nicht überflüssig sein, daran zu erinnern, dafs wir unter Materie feste, flüssige und gasförmige Körper verstehen, indem wir ihr den Äther gegenüberstellen.

Die innere Struktur der Materie wird einerseits durch die Intensität der Wärmebewegung der Moleküle, anderseits durch die unbekannten Kräfte bestimmt, welche zwischen den Molekülen wirken und, der besseren Anschaulichkeit wegen, die Bezeichnung „Kohäsionskräfte“ erhalten haben. Unter dem Einflufs dieser Ursachen bleibt ein gewisser mittlerer Abstand zwischen den Molekülen der festen, sowie auch zum Teil der flüssigen Körper bestehen. Beim Fehlen oder bei genügender Kleinheit dieser Kohäsionskräfte würden sich die Moleküle eines Körpers soweit voneinander entfernen, als es die äufseren Umstände gestatten, d. h. als es bei dem vorhandenen freien Raume und bei der Newtonschen gegenseitigen Anziehungskraft zwischen den Teilchen möglich ist. Auf die Voraussetzung des Fehlens der Kohäsionskräfte gründet sich, wie wir gesehen haben, die kinetische

Theorie der idealen Gase (Bd. I, S. 473), deren Eigenschaften durch die Wärmebewegung der Moleküle bestimmt und erklärt werden.

Die erste Vorstellung von der Wärme gewinnen wir auf Grund einer besonderen Empfindung, die durch Körper hervorgerufen wird, mit welchen wir in Berührung kommen oder welche sich in unserer Nähe befinden. Diese Empfindungen bilden ihrer Intensität nach eine kontinuierliche Reihe, welche von einem gewissen Nullpunkte aus nach beiden Seiten verläuft. Die Empfindungen, welche den beiden Teilen dieser Reihe entsprechen, sind qualitativ verschieden; sie werden Wärme- und Kälteempfindungen genannt. Die Lage des Nullpunktes hängt von dem zufälligen Wärmezustande der Teile unseres Körpers ab, welche der Empfindung teilhaftig werden. Parallel mit der Veränderung der Wärmeempfindung, die durch die Materie hervorgerufen wird, beobachtet man Veränderungen verschiedenartiger anderer Eigenschaften der letzteren. Hinsichtlich des Wesens der Ursache, welche sowohl diese Empfindungen, als auch diese Eigenschaften bedingt, d. h. hinsichtlich des Wesens der Wärme, bestanden zu verschiedenen Zeiten verschiedene Theorieen. Abgesehen von den abweichenden Ansichten einzelner Forscher, hielt man allgemein die Wärme bis zu den vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts für einen Stoff besonderer Art, nämlich für eines der „Imponderabilien“, von dessen Vorrat im Körper der Wärmezustand abhängen sollte.

Einiges aus der Entwicklungsgeschichte der neuen Lehre, die die Wärme als eine Form der kinetischen Energie betrachtet, soll in dem Kapitel über Thermodynamik gegeben werden; diese stützt sich, wie wir sehen werden, ausschliefslich auf zwei Prinzipien, von denen das erste darin besteht, dafs die Wärme eine Form der Energie ist, während das zweite, wenigstens teilweise, darauf beruht, dafs die Wärmebewegung, wie oben erwähnt, die wahrscheinlichste Bewegung der Moleküle ist und dafs die anderen Formen der kinetischen Energie das Bestreben haben, in Wärmeenergie überzugehen.

Mit der Veränderung des Wärmevorrats ändern sich fast alle Eigenschaften der Materie; deshalb wurde auch schon in den beiden ersten Bänden mehrfach auf die Abhängigkeit einer grofsen Reihe von Erscheinungen von der Wärmeenergie hingewiesen. Als Beispiel führen wir hier die Abhängigkeit der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten, der Schallgeschwindigkeit, des Brechungskoeffizienten u. s. w. von dem Wärmezustande der Materie an. Eine grofse Zahl diesbezüglicher Daten haben wir in der Lehre von den Gasen, besonders in dem Kapitel über die kinetische Theorie der Gase besprochen. Wir werden hier nur in den Fällen unsere früheren Auseinandersetzungen erneut behandeln, wenn damit zugleich eine Vertiefung oder Erweiterung verbunden sein wird.

Die verschiedenen Teile der Lehre von der Wärme stehen unter

sich in noch engerem Zusammenhang, als die Teile anderer physikalischer Lehren, wie z. B. die der strahlenden Energie. Dieses bezieht sich insbesondere auf diejenigen Teile, von denen man bei der Darstellung der Wärmeerscheinungen notwendigerweise ausgehen mufs: in dem Kapitel über Thermometrie, welche den fundamentalsten Gegenstand in der Wärmelehre bildet, haben wir fast beständig mit der Erscheinung der Wärmeausdehnung der Körper zu thun; das Kapitel über die Wärmeausdehnung der Körper läfst sich aber schwer behandeln ohne vorhergegangene Besprechung der Methoden der Thermometrie. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit schicken wir beiden Kapiteln eine kurze Übersicht gewisser Begriffe und Thatsachen voraus, welche übrigens aus dem Elementarkursus der Physik mehr oder weniger bekannt sind. Auf einige von diesen haben wir bereits im Anfange des ersten Bandes hingewiesen und uns mehrfach auf dieselben in Bd. I und Bd. II gestützt; eine genauere Untersuchung derselben geben wir weiter unten in verschiedenen Kapiteln dieses Bandes.

§ 2. Temperatur. Die Empfindung giebt uns eine Vorstellung davon, dafs ein und derselbe Körper verschiedene Grade der Erwärmung besitzen kann, welche wir uns kontinuierlich aneinandergereiht denken können. Den Grad der Erwärmung eines Körpers charakterisieren wir mit der Bezeichnung „Temperatur“. Ein Vergleich der Temperaturen zweier verschiedener Körper ist auf Grund der Empfindung, welche wir bei der Berührung dieser Körper haben, nicht möglich. Die Temperaturen zweier verschiedener Körper bezeichnen wir als gleiche, wenn sich bei gegenseitiger Berührung derselben ihre Temperatur, d. h. der Grad der Erwärmung, nicht ändert: hierbei wird vorausgesetzt, dafs die Körper bei ihrer Berührung chemisch nicht aufeinander einwirken. Auf andere Weise zeigt sich die Gleichheit der Temperaturen zweier Körper dadurch, dafs jede derselben der Temperatur eines dritten Körpers gleich ist. Von zwei Körpern M und N, die chemisch nicht aufeinander einwirken, besitzt derjenige eine höhere Temperatur, welcher sich bei der Berührung (Vermischung) der Körper M und N abkühlt. Hierbei erwärmt sich unbedingt der andere Körper, falls die Berührung der Körper nicht etwa eine Veränderung des Zustandes eines derselben, resp. beider hervorruft. Im entgegengesetzten Falle kann der eine der beiden Körper seine Temperatur beibehalten (z. B. wenn man einen heifsen Körper in Eis von 0^0 oder einen sehr kalten Körper in Wasser von 0^0 legt). In diesem Falle zeigt die Veränderung der Temperatur des anderen Körpers, welcher von beiden eine höhere Temperatur besafs. Übrigens giebt es Fälle, in denen die Mischung der Körper M und N keine Antwort auf die Frage giebt, welcher von beiden der wärmere ist; es sind dies diejenigen Fälle, in denen sich bei der Mischung die Temperatur beider

Körper verringert (Eis und Kochsalz). Die Mischung der Körper M und N kann aber nicht bei beiden Körpern eine Temperaturerhöhung hervorrufen, falls die Körper chemisch nicht aufeinander einwirken.

Eine tiefer eindringende Untersuchung des Begriffes der Temperatur findet man in dem anregenden Werke von E. Mach, Die Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1896 (S. 39 bis 57). Hier findet sich (S. 41) folgende Definition: „Als gleiche Wärmezustände verschiedener Körper sollen jene gelten, in welchen die Körper (von Druckkräften, elektrischen Kräften u. s. w. abgesehen) keine Volumenänderungen aneinander bestimmen.“ Ein hohes Interesse bietet auch die Schrift von N. Schiller: „Die Entstehung und Entwicklung des Temperaturbegriffes, eine kritisch-gnosseologische Studie“, Kiew, 1899 (russ.).

Wir werden später sehen, dafs man den Begriff der höheren Temperatur folgendermafsen definieren kann: Ein Körper A besitzt eine höhere Temperatur als ein Körper B, wenn man die Möglichkeit hat, durch irgend eine Manipulation Wärme von A nach B hinüberzuleiten, ohne dafs dieser Übergang von irgend welchen Veränderungen in **anderen** Körpern begleitet wird.

Bei genügend enger Berührung (Mischung) zweier oder mehrerer Körper stellt sich der Ausgleich ihrer Temperaturen immer von selbst ein. Hierin besteht eines der Resultate des vorhin erwähnten Strebens nach gleichmäfsig-ungeordneter Bewegung, bei der der Mittelwert der lebendigen Kraft der Bewegung der Moleküle, welche, wie wir annehmen, die Temperatur bestimmt, in allen Teilen des Systems gleich ist. Dieses zeigt sich besonders deutlich, wenn die Körper M und N ihrer Natur nach gleichartig sind.

In Bd. I (S. 30) haben wir darauf hingewiesen, dafs die Temperatur zu denjenigen physikalischen Begriffen gehört, welche nicht als Gröfsen, im gewöhnlichen Sinne des Wortes, bezeichnet und daher, streng genommen, nicht gemessen werden können. In einer kontinuierlichen Reihe von Temperaturen können wir nun bestimmte Fixpunkte feststellen; dieses giebt uns die Möglichkeit, eine Temperaturskala zu konstruieren und mit Hülfe der letzteren Temperaturintervalle zu messen. Als Fundamentalpunkte dienen hierbei die Temperaturen des schmelzenden Eises und des siedenden Wassers bei normalem Barometerstand von 760 mm, sowie auch andere „konstante“ Temperaturen.

Richards und Churchill (1899) und später Richards und Wells (1903) haben eine ganze Reihe von solchen konstanten Temperaturen, die als Fundamentalpunkte der Temperaturskala dienen können, angegeben. Sie entsprechen den sogenannten nonvarianten Zuständen eines Systems von Körpern, welche wir am Ende dieses Bandes betrachten werden. Ein besonderes Interesse beansprucht der Schmelzpunkt, richtiger „Umwandlungspunkt“ von Natriumsulfat,

$Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, welcher sich bei 32,383° (Wasserstoffskala, s. weiter unten) befindet. Im Kapitel XIV dieses Bandes werden wir diese Arbeiten ausführlicher besprechen.

Jede sogenannte Temperaturmessung ist eigentlich nur eine Bestimmung des Intervalls resp. der Entfernung der gemessenen Temperatur von einem der Fundamentalpunkte der Skala.

Die Skala selbst besteht aus einer Reihe von Temperaturpunkten, welche sich sowohl innerhalb des Temperaturintervalls, welches durch die beiden Fundamentalpunkte begrenzt wird, als auch nach beiden Seiten über dieses Intervall hinaus erstreckt.

Wenn wir die Temperaturpunkte auf bestimmte Weise festgelegt haben, nennen wir ein Temperaturintervall zwischen zwei benachbarten Temperaturpunkten einen Grad.

Es fragt sich nun, nach welcher Methode die Verteilung der Temperaturpunkte, deren Gesamtheit die thermometrische Skala darstellt, vorgenommen werden soll. Eine streng wissenschaftliche, d. h. rationelle Methode der Konstruktion einer solchen Skala ist von W. Thomson (Lord Kelvin) gegeben worden; da wir diese Skala, welche den Namen absolute Thomsonsche Temperaturskala erhalten hat, erst später näher kennen lernen werden, so müssen wir uns vorläufig mit den Angaben begnügen, daſs erstens eine rationelle Temperaturskala existiert und daſs zweitens die Skala des Wasserstoffthermometers innerhalb weiter Grenzen mit der absoluten Skala von Thomson als übereinstimmend erachtet werden kann. Zwischen 0° und 100° ist die Abweichung nirgends gröſser als 0,0007°; würden wir den Wasserstoff durch Stickstoff ersetzen, so würden die Abweichungen 0,0027° erreichen.

Wir werden im nächsten Kapitel sehen, daſs es praktisch möglich ist, eine „strahlentheoretische" Temperaturskala zu konstruieren, indem man von den Strahlungsgesetzen ausgeht, die wir in Bd. II ausführlich besprochen haben.

Die Fundamentalpunkte und die zwischenliegenden Temperaturpunkte, d. h. die Temperaturskala des sogenannten Wasserstoffthermometers erhält man auf folgende Weise. (Die technische Ausführung lassen wir vorläufig bei Seite.)

Bezeichnen wir mit V_1 das Volumen einer gegebenen Menge Wasserstoff bei der Temperatur des schmelzenden Eises und bei beliebigem Drucke p, und mit V_2 das Volumen desselben Gases bei demselben Drucke p, aber bei der Temperatur der Dämpfe des bei normalem Barometerstand von 760 mm siedenden Wassers. Ferner sei N die Zahl der gleichen Temperaturintervalle, in welche wir das ganze Intervall zwischen denjenigen Fundamentalpunkten, die den Volumen V_1 und V_2 entsprechen, einteilen wollen. Wir teilen nun die Differenz $V_2 - V_1$ in N gleiche Teile und definieren einen Grad als diejenige Temperatur-

änderung, welche ein gegebenes Volumen Wasserstoff, bei konstantem Drucke p, um einen solchen Teil vergröfsert. Wenn das Volumen V des Wasserstoffs gleich ist

$$V = V_1 + t\,\frac{V_2 - V_1}{N} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

so können wir annehmen, dafs seine Temperatur um t Grade höher (wenn $t > 0$) oder niedriger (bei $t < 0$) sei, als die Temperatur des schmelzenden Eises.

Bei der Skala von Celsius ist $N = 100$, V_1 und V_2 entsprechen Temperaturen, die mit 0° und 100° bezeichnet werden. Der Unterschied der Skalen von Réaumur und Fahrenheit und derjenigen von Celsius ist aus dem Elementarkursus der Physik bekannt.

Man zieht es aus gewissen Gründen vor, statt das Volumen einer gegebenen Menge Wasserstoff bei konstantem Drucke p, den mit der Temperatur sich ändernden Druck p bei konstantem Volumen V zu beobachten. Es seien p_1 und p_2 die Drucke des Wasserstoffs bei den beiden Fundamentalpunkten; haben wir

$$p = p_1 + t\,\frac{p_2 - p_1}{N} \quad \ldots\ldots \quad (4,a)$$

so ist die Temperatur um t Grade höher oder niedriger, als die Temperatur des schmelzenden Eises.

Die gleiche Zunahme des Volumens oder des Druckes des Wasserstoffs gewährt uns also die Möglichkeit, Temperaturfixpunkte zu bestimmen und auf diese Weise eine Temperaturskala zu konstruieren.

Die internationale Kommission für Mafse und Gewichte hat am 15. Oktober 1887 in Paris das Prinzip der Bestimmung der Normaltemperaturskala noch genauer definiert und zwar folgendermafsen: Der Anfangsdruck p_1 des Wasserstoffs mufs dem Drucke einer Quecksilbersäule von 1 m Höhe (1,3158 Atmosphäre) gleich sein und die Beobachtung selbst ist entsprechend der Formel (4,a), d. h. bei konstantem Volumen, nicht aber nach der Formel (4) auszuführen.

Die Instrumente, welche zur Messung der Temperatur dienen, heifsen Thermometer. Wir werden dieselben im nächsten Kapitel besprechen.

Von grofsem Interesse ist die Frage, ob der Begriff der Temperatur, welcher sich uns als eine für einen bestimmten Punkt eines physikalischen Körpers charakteristische Gröfse darstellt, einer solchen Erweiterung fähig ist, dafs z. B. von einer Temperatur des Vakuums die Rede sein könnte, oder von einer solchen Gröfse, die bei anderen Energieformen dieselbe Rolle spielt, wie die Temperatur bei der Wärme.

E. Wiedemann war (1888) wohl der erste, der auf die Möglichkeit einer solchen Erweiterung des Temperaturbegriffes hinwies. (W. A. **34**, 448.) Eine Lösung der Frage wurde zuerst von Planck (1897 bis 1901) gegeben, welchem es gelang, eine neue Gröfse, die Temperatur der Strahlung, einzuführen. Planck betrachtete unter anderem den Fall, dafs in einem Vakuum ein stationärer Strahlungszustand herrscht und die Strahlen geradlinig polarisiert und monochromatisch sind. Ausgehend von Betrachtungen, die ganz und gar auf dem Boden der elektromagnetischen Lichttheorie stehen, findet Planck, dafs man für den betrachteten Fall als absolute Temperatur des im stationären Strahlungszustande befindlichen Vakuums eine Gröfse T einführen mufs, die durch die merkwürdige Gleichung

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{na} lg \frac{bn^2}{c^2 K} \quad \cdots \cdots \quad (4,b)$$

definiert wird (D. A. **1**, 115, 1900). Hier ist n die Schwingungszahl des Strahles, c die Lichtgeschwindigkeit, K die Intensität der Strahlung, a und b zwei universelle Konstanten, von denen a die Dimension (Zeit $\times$ Temperaturgrad), b die Dimension (Arbeit $\times$ Zeit) besitzt. Im System Centimeter, Gramm, Sekunde, Celsiusgrad fand Planck zuerst die Werte

$$\left. \begin{aligned} a &= 0{,}4818 \,.\, 10^{-10} \text{ (Sek. } \times \text{ Celsiusgrad)} \\ b &= 6{,}885 \,.\, 10^{-27} \text{ Erg } \times \text{ Sec} \end{aligned} \right\} \quad \cdots \quad (4,c)$$

Auf Grund dieser beiden universellen Konstanten, ferner der Lichtgeschwindigkeit c und der Gravitationskonstante konstruierte Planck ein „natürliches“ System von Mafseinheiten, welches gänzlich unabhängig ist von irdischen und menschlichen Verhältnissen. In einer späteren Arbeit (D. A. **6**, 818, 1901) findet Planck die genaueren Werte:

$$\left. \begin{aligned} b &= 6{,}55 \,.\, 10^{-27} \text{ Erg } \times \text{ Sec} \\ k &= \frac{b}{a} = 1{,}346 \,.\, 10^{-16} \frac{\text{Erg}}{\text{Grad}} \end{aligned} \right\} \quad \cdots \cdots \quad (4,d)$$

Wir setzten bisher voraus, dafs jede Temperaturskala, die wir konstruieren, zur Messung der Temperatur beliebiger Körper dienen soll. Man kann aber auch anders verfahren, indem man auf ganz bestimmte Weise für jeden Körper eine besondere, nur für ihn brauchbare Temperaturskala konstruiert. Die diesen Skalen entsprechenden Temperaturzahlen nennt man reduzierte Temperaturen. Als Ausgangspunkt dient hierbei für jeden Körper die kritische Temperatur desselben; diese Temperatur nehmen wir als gleich Eins an. Es sei T_c dieselbe Temperatur auf der absoluten Skala; dann ist bei der absoluten Temperatur T die reduzierte Temperatur m für den betreffenden Körper gleich

$$m = \frac{T}{T_c} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4, e)$$

Bei gleicher Temperatur, im gewöhnlichen Sinne des Wortes, sind die reduzierten Temperaturen verschiedener Körper offenbar total verschieden. Im Kap. XIII werden wir die Bedeutung der reduzierten Temperaturen kennen lernen.

§ 3. Temperaturkoeffizienten. Mit der Temperaturänderung eines Körpers (Materie) ändern sich im allgemeinen alle Eigenschaften desselben; mit anderen Worten, alle physikalischen Eigenschaften, mit denen wir es zu thun haben, sind Funktionen der Temperatur t. Die Temperatur allein bestimmt jedoch noch nicht den Zustand eines Körpers; letzterer wird, wie wir sehen werden, im allgemeinen durch zwei Gröfsen charakterisiert. Nehmen wir an, die eine dieser Gröfsen sei die Temperatur t; die andere bezeichnen wir mit x. Es sei ferner z irgend eine physikalische Gröfse, die eine Funktion des Zustandes ist (Bd. I, S. 33), d. h. die sich mit dem Zustande des Körpers ändert. Im allgemeinen Falle haben wir

$$z = f(t, x) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Nehmen wir an, dafs t sich ändere, während x konstant bleibt und es seien z_0, z_1 und z_2 spezielle Werte, welche $t = 0^0$, $t_1{}^0$ und $t_2{}^0$ entsprechen, so dafs

$$z_0 = f(0, x) \qquad z_1 = f(t_1, x) \qquad z_2 = f(t_2, x)$$

ist. Setzen wir $t_2 > t_1$; die Gröfse

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{z_0} \cdot \frac{z_2 - z_1}{t_2 - t_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

d. h. das Verhältnis der mittleren Veränderung der Gröfse z bei einer Temperaturerhöhung um 1^0 im Intervall zwischen $t_1{}^0$ und $t_2{}^0$ zum Werte derselben Gröfse bei 0^0, wird mittlerer Temperaturkoeffizient der Gröfse z zwischen den Temperaturen $t_1{}^0$ und $t_2{}^0$ bei $x = Const.$ genannt.

Die Bedingung $x = Const.$ nimmt in der Praxis häufig die Form $p = Const.$ an, d. h. man beobachtet den Einflufs der Temperatur auf eine Substanz, welche sich unter konstantem Druck befindet. Es kommen aber sehr häufig Ausnahmen vor, besonders hinsichtlich der gasförmigen Körper, bei denen z. B. das Volumen v die Rolle der Gröfse x übernehmen kann.

Setzen wir $t_1 = 0^0$ und $t_2 = t$, so erhalten wir als mittleren Temperaturkoeffizienten für das Intervall von 0^0 bis t^0 den Wert

$$\alpha_{0,t} = \frac{1}{z_0} \cdot \frac{z - z_0}{t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

Setzen wir in (6) $t_1 = t$ und $t_2 = t + \triangle t$, $z_1 = z$ und $z_2 = z + \triangle z$, so erhalten wir den mittleren Temperaturkoeffizienten für das Intervall von t bis $t + \triangle t$, welcher gleich ist

$$\frac{1}{z_0} \cdot \frac{\triangle z}{\triangle t};$$

der Grenzwert dieser Gröfse, d. h.

$$\alpha = \frac{1}{z_0} \left(\frac{dz}{dt}\right)_{x = const.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7, a)$$

wird der Temperaturkoeffizient der Gröfse z bei der Temperatur t und bei der Bedingung $x = Const.$ genannt. Besteht kein Zweifel darüber, welche Gröfse x bei der Temperaturänderung konstant bleibt, so schreibt man einfach

$$\alpha = \frac{1}{z_0} \frac{dz}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Es versteht sich von selbst, dafs im allgemeinen

$$\alpha = \varphi\ (t, x) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8, a)$$

ist, d. h, dafs α von der Temperatur t und von der Gröfse x abhängt, oder dafs α ebenfalls eine Funktion des Zustandes ist.

Hängt α nicht von t ab, so ergiebt (8)

$$z = \alpha t z_0 + C.$$

Es ist aber $z = z_0$ bei $t = 0$, folglich $C = z_0$, und daher

$$z = z_0\ (1 + \alpha t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Wenn z, als Funktion von t, in der Form einer Reihe

$$z = z_0\ [1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \cdots] \quad \ldots \quad (10)$$

dargestellt werden kann, wo die Koeffizienten A, B, $C \ldots$, wenn auch nur empirisch, bestimmt werden, so ergiebt sich aus (8)

$$\alpha = A + 2Bt + 3Ct^2 + \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

Umgekehrt, wenn der Temperaturkoeffizient in der Form der Reihe

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

gegeben ist, so ergiebt der aus (8) hervorgehende Ausdruck für dz die Zunahme $z_2 - z_1$ der Gröfse z bei dem Übergang von t_1^0 zu t_2^0 in der Form

$$z_2 - z_1 = z_0 \int_{t_1}^{t_2} \alpha\, dt = z_0 \left[\alpha_0 (t_2 - t_1) + \frac{\alpha_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{\alpha_2}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \cdots\right] (13)$$

Wenn $t_1 = 0$, $t_2 = t$, so ist $z_1 = z_0$, und für $z = z_2$ haben wir

$$z = z_0 (1 + \alpha_0 t + \tfrac{1}{2}\alpha_1 t^2 + \tfrac{1}{3}\alpha_2 t^3 \ldots) \quad \ldots \quad (14)$$

was sich auch unmittelbar aus dem Vergleich von (10) und (11) ergiebt. Es ist selbstverständlich, dafs die Temperaturkoeffizienten im allgemeinen Funktionen der Temperatur sind und selbst wieder bestimmte Temperaturkoeffizienten besitzen. So ist z. B. der Temperaturkoeffizient der Gröfse α, (11) und (12), eine Funktion der Temperatur.

Statt der Gröfse (8) wird bisweilen die Gröfse

$$\alpha' = \frac{1}{z}\frac{dz}{dt} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (15)$$

betrachtet.

Wenden wir uns nun einigen speziellen Fällen zu.

I. Es sei $z = l$, wo l eine der linearen Dimensionen eines Körpers ist und es sei $x = p$, so dafs die Temperaturänderung bei konstantem äufserem Drucke vor sich geht: die Gröfse

$$\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dt} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (16)$$

wird der lineare Ausdehnungskoeffizient eines Körpers oder richtiger der Substanz, aus der der Körper besteht, genannt. Bei $\alpha = Const.$ haben wir, s. (9),

$$l = l_0 (1 + \alpha t) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (17)$$

II. Es sei $z = v$, d. h. gleich dem Volumen einer gegebenen Substanz und wiederum $x = p$.

Die Gröfse

$$\alpha = \frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (18)$$

wird, der Kürze wegen, Ausdehnungskoeffizient der Substanz (z. B. des Wassers, Quecksilbers, Kupfers) genannt. Bei $\alpha = Const.$ haben wir

$$v = v_0 (1 + \alpha t) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (19)$$

Bezeichnet man (16) mit α_l, (18) mit α_v, so ist, wie aus dem Elementarkursus der Physik bekannt ist, für isotrope Körper angenähert

$$\alpha_v = 3\alpha_l \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (20)$$

Bei der Ableitung der Gröfse α nach der Formel (16) oder (18) haben wir angenommen, dafs die Gröfse x, welche bei einer Änderung der Temperatur konstant bleiben soll, der Druck p sein sollte. Diese Formeln bleiben jedoch bei festen und flüssigen Körpern wegen deren geringen Kompressibilität gültig, auch wenn p nicht ganz konstant ist.

III. Es sei $z = p$, d. h. gleich dem Drucke, unter dem sich ein Körper befindet.

Dann ist die Gröſse

$$\alpha = \frac{1}{p_0}\frac{dp}{dt} \qquad (21)$$

der Temperaturkoeffizient des Druckes, welcher natürlich von der Wahl derjenigen Gröſse x, die bei Änderung der Temperatur konstant bleiben soll, abhängt.

Die Formel (21) spielt in der Lehre von den gasförmigen Körpern eine besondere Rolle, wenn x das Volumen v bedeutet, d. h. wenn die Erwärmung des Gases bei konstantem Volumen erfolgt.

Für die gasförmigen Körper führen wir an Stelle von (18) und (21) die Symbole

$$\left.\begin{aligned} \alpha_v &= \frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dt}\right)_p \\ \alpha_p &= \frac{1}{p_0}\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \end{aligned}\right\} \qquad (22)$$

ein, wo der unten an der zweiten Klammer zugesetzte Buchstabe die Gröſse bezeichnet, welche bei der Erwärmung konstant bleibt. Die Gröſse α_p wird bisweilen, ganz unpassend, Ausdehnungskoeffizient des Gases bei konstantem Volumen genannt; die genaue Bezeichnung müſste folgende sein: Temperaturkoeffizient des Druckes bei konstantem Volumen. Bedingungsweise können wir ihn kürzer als Temperaturkoeffizient des Druckes bezeichnen.

Für die idealen Gase, welche streng den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac folgen, haben wir

$$\alpha_v = \alpha_p \qquad (23)$$

Die Zustandsgleichung solcher Gase wird nämlich durch die Gleichung (Bd. I, S. 430)

$$pv = RT = R\,(273 + t)$$

ausgedrückt, wo R für die gegebene Menge eines gegebenen idealen Gases eine konstante Gröſse ist. Diese Gleichung ergiebt

$$v_0 = \frac{273\,R}{p} \text{ und } p_0 = \frac{273\,R}{v},$$

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_p = \frac{R}{p} \text{ und } \left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v}.$$

Setzen wir diese Werte in (22) ein, so finden wir

$$\alpha_v = \alpha_p = \frac{1}{273} \qquad (24)$$

Wir wählen den Wasserstoff zur Konstruktion der Temperaturskala, weil derselbe in bestimmten Grenzen, nämlich bei nicht sehr hohen Drucken und nicht sehr tiefen Temperaturen, fast die Eigen-

schaften eines idealen Gases besitzt. Für ihn ist α_p thatsächlich fast konstant.

Wir haben oben erwähnt, dafs von der internationalen Kommission für Mafse und Gewichte festgesetzt worden ist, dafs die Konstruktion der Normaltemperaturskala auf Grund der Beobachtung der Druckänderung des Wasserstoffs, welcher bei konstantem Volumen erwärmt wird, zu geschehen habe. Der Grund für diese Wahl ist nach dem Vorhergehenden einleuchtend; denn da beim Wasserstoff $\alpha_p = Const.$ ist, so entsprechen gleichen Druckänderungen gleiche Temperaturänderungen (22).

§ 4. Einige vorläufige Daten. Die Einheit der Wärmemenge, d. h. die Einheit der Wärmeenergie kann verschieden gewählt werden.

Auf S. 2 haben wir schon der mechanischen Wärmeeinheit Erwähnung gethan, welche der Arbeitseinheit äquivalent ist und der Zunahme der lebendigen Kraft der Bewegung der Körperteilchen um eine Einheit entspricht.

Auf diese Weise sind z. B. Erg, Megaerg und Joule Einheiten der Wärmemenge (Bd. I, S. 105). Wenn die Wärmemenge Q in mechanischen Einheiten ausgedrückt ist und R die der Wärmeenergie Q äquivalente Arbeit bedeutet, so haben wir die Gleichung

$$Q = R \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (25)$$

Wenn Q in anderen Einheiten ausgedrückt wird, so ist

$$Q = AR = \frac{1}{E} R \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (26)$$

wo E das mechanische Wärmeäquivalent, A das thermische Arbeitsäquivalent bedeutet (s. Bd. I, S. 122).

Ohne zunächst auf nähere Einzelheiten einzugehen, bezeichnen wir mit kleiner Kalorie diejenige Wärmemenge, welche ein Gramm reinen Wassers um 1° erwärmt. Bei der Besprechung der Wärmekapazität des Wassers werden wir eine genauere Definition dieser Gröfse geben. Eine grofse Kalorie enthält 1000 kleine Kalorien.

Wir halten es für überflüssig, die zweierlei Bezeichnungen: Wärmekapazität und spezifische Wärme, einzuführen. Wir werden von der Wärmekapazität eines bestimmten Körpers oder eines Komplexes verschiedenartiger Körper, welche als Ganzes erwärmt werden, und von der Wärmekapazität einer bestimmten Substanz reden, welche letztere bisweilen auch spezifische Wärme genannt wird und der Wärmekapazität eines Körpers gleich ist, der aus dieser Substanz besteht und dessen Gewicht gleich 1 ist.

Wenn zur Erwärmung eines Körpers von t_1^0 auf t_2^0 Q Wärmeeinheiten erforderlich sind, so wird die Gröfse

$$c = \frac{Q}{t_2 - t_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27$$

mittlere Wärmekapazität eines Körpers für das Interva zwischen den Temperaturen $t_1{}^0$ und $t_2{}^0$ genannt. Setzen wir $t_1 = t_2 = t + \triangle t$ und $\triangle Q$ an Stelle von Q, so erhalten wir de Grenzwert

$$c = \frac{dQ}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28, \text{a}$$

$$dQ = cdt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28, \text{b}$$

c wird die Wärmekapazität eines Körpers bei der Tempe ratur t genannt.

Um einen Körper von $t_1{}^0$ auf $t_2{}^0$ zu erwärmen, ist die Wärm menge

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} cdt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29$$

erforderlich.

Wenn C die Wärmekapazität eines homogenen Körpers, p da Gewicht desselben, c die Wärmekapazität der Substanz ist, aus der der Körper besteht, so ist

$$C = cp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29, \text{a}$$

Wenn der Körper zusammengesetzt ist und die Gröfsen p_i und sich auf eines seiner homogenen Teile beziehen, so ist

$$C = \Sigma p_i c_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30$$

Die Wärmemenge Q, welche zur Erwärmung eines Körpers e forderlich ist, und demgemäfs auch die Wärmekapazität des Kö pers, hängen von denjenigen Bedingungen ab, unte denen die Erwärmung vor sich geht. Der alleinige Hinwe auf eine Temperaturerhöhung z. B. von t^0 auf $(t + 1)^0$ bestimmt a sich noch nicht diejenige Änderung des Zustandes, welcher der Körp unterlag; denn, wie wir sahen, wird der Zustand eines Körpers dur zwei Gröfsen bestimmt, von denen die eine die Temperatur t, die ande aber eine gewisse Gröfse x sein kann, welche sich unabhängig von zu ändern vermag. Die Menge Q hängt von den Änderungen d Gröfsen t und x ab, und daher hängt auch die Wärmekapazität dav ab, wie sich x bei der Erwärmung ändert. In speziellen Fällen ka $x = p$ oder $x = v$ sein. Wärmekapazitäten, welche den Fäll $p = Const.$ und $v = Const.$ entsprechen, d. h. die Wärmekapazität bei konstantem Drucke und die Wärmekapazität c_v bei ko stantem Volumen stellen noch speziellere Fälle dar. Wenn v den Wärmekapazitäten fester und flüssiger Körper die Rede ist, hat man dabei fast immer die Gröfse c_p im Auge.

Die beiden Wärmekapazitäten c_p und c_v der Gase haben wir schon kennen gelernt (Bd. I, S. 486) und ebenso eine Reihe von Beziehungen zwischen denselben und anderen Gröfsen. So haben wir unter anderem die Formel $c_p - c_v = AR$ abgeleitet und die Gröfse $k = c_p : c_v$ eingeführt, welche z. B. in der Formel für die Schallgeschwindigkeit in Gasen (Bd. II, S. 29) vorkommt.

Der Begriff der latenten Wärme beim Schmelzen und Verdampfen (Sieden) ist aus dem Elementarkursus der Physik bekannt.

Der Übergang der Körper aus dem festen Zustande in den flüssigen ist bisweilen von einer plötzlichen Volumenänderung begleitet, so dafs eine gegebene Gewichtsmenge einer Substanz bei einer und derselben Temperatur (Schmelztemperatur) in festem und flüssigem Zustande nicht das gleiche Volumen besitzt. Eis und Wasser sind in dieser Beziehung besonders bemerkenswert; das Wasser dehnt sich beim Gefrieren aus. Wenn man mit v_e und v_w die Volumina ein und derselben Gewichtsmenge Eis und Wasser bei 0° bezeichnet, so ist nach den neuesten Untersuchungen

$$\left.\begin{aligned} v_w &= 0{,}9167\, v_e \\ v_e &= 1{,}0909\, v_w \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (31)$$

Die Ausdehnung beim Gefrieren beträgt somit ungefähr 9,1 Proz.

Wärme, als Form der Energie, kann nur auf Kosten eines schon vorhandenen Vorrates einer anderen Form von Energie gewonnen werden und kann ihrerseits nur verschwinden, indem sie in eine andere Form von Energie übergeht.

Der Ausdruck „Wärmequelle" wird in verschiedenem Sinne benutzt. Streng genommen, können nur Vorräte anderer Energie Wärmequellen sein, z. B. Bewegungsenergie, chemische, elektrostatische (Ladungs-) Energie u. s. w. Es ist indefs üblich, bisweilen diejenigen Erscheinungen Wärmequellen zu nennen, welche den Übergang einer anderen Energie in Wärmeenergie begleiten oder einen derartigen Übergang begünstigen. Auf diese Weise bezeichnet man als Wärmequellen: Verbrennung, Reibung, Stofs u. s. w., obgleich im ersten Falle die chemische Energie, im zweiten und dritten Falle aber die Bewegungsenergie die wahre Quelle ist. Strahlende Energie kann ebenfalls eine Quelle der Wärmeenergie sein und zwar in dem Falle, wenn sie auf die Oberfläche eines absorbierenden Körpers fällt, wo sie in Wärmeenergie übergeht.

Umgekehrt hat die Wärmeenergie das beständige Bestreben, in strahlende Energie überzugehen. Diese Erscheinung sucht man sich gewöhnlich durch die Annahme zu veranschaulichen, dafs die Bewegung der Teilchen der Materie sich dem sie umgebenden Äther mitteilt.

Den Übergang der strahlenden Energie in Wärmeenergie haben wir in der Lehre von der strahlenden Energie (Bd. II) besprochen.

Vom Übergang der Wärmeenergie in strahlende Energie wird weiter unten die Rede sein.

Bei dem Übergang verschiedener Formen von Energie in Wärmeenergie und umgekehrt spielt das Streben der Moleküle, aus der geordneten Bewegung in die gleichmäfsig ungeordnete überzugehen, eine wichtige Rolle. Das Streben der Wärmeenergie, in strahlende Energie überzugehen, steht mit derselben nicht im Widerspruch, da sich als endgültiges Resultat eines solchen Überganges eine gleichmäfsige Verteilung der ganzen Energie ergiebt, welche im Weltall, soweit es unserer Beobachtung zugänglich, vorhanden ist.

Wir wollen hier noch darauf aufmerksam machen, dafs wir zur Wahrung strenger Genauigkeit und Konsequenz den Ausdruck „strahlende Wärme“ überhaupt nicht einführen; letztere ist nichts anderes, als ultrarote, strahlende Energie, welche wir in Bd. II (wo sie eben hingehört), eingehend untersucht haben. Es ist sehr zu bedauern, dafs selbst in einigen der neuesten Lehrbüchern der Physik das Kapitel „Über strahlende Wärme“ in dem der Wärmelehre gewidmeten Teile anzutreffen ist. Hinsichtlich dieser Frage haben wir uns in Bd. II, S. 148 und 173 in erschöpfender Weise ausgesprochen.

Zweites Kapitel.

Thermometrie.

§ 1. **Aufgabe der Thermometrie.** Im vorhergehenden Kapitel haben wir uns mit den Begriffen der Temperatur und der Temperaturskala bekannt gemacht. Wir erwähnten, dafs es eine völlig rationelle Skala von W. Thomson giebt, welche als absolute bezeichnet werden kann, und dafs die normale Skala des Wasserstoffthermometers von jener nur unwesentlich abweicht. Rationell wäre es daher, alle Temperaturangaben auf die absolute Skala zu beziehen und alle Temperaturmessungen mit dem Wasserstoffthermometer auszuführen. Da aber, wie wir später sehen werden, die Handhabung des letzteren so kompliziert ist, dafs man es nur in aufserordentlichen Fällen brauchen kann, so hat man für gewöhnliche Temperaturmessungen bequemere und einfachere Instrumente konstruiert, welche die Möglichkeit gewähren, in jedem gegebenen Falle diejenige Temperatur zu bestimmen, welche das Wasserstoffthermometer zeigen würde, wenn es möglich wäre, dasselbe unter den obwaltenden Umständen zu benutzen.

Die Aufgabe der Thermometrie besteht in der Konstruktion von zweckentsprechenden Apparaten (Thermometern), in der sorgfältigen und allseitigen Untersuchung der Eigenschaften dieser Apparate, in der Feststellung derjenigen Bedingungen, welche man bei der Benutzung derselben zu beachten hat, sowie der Rechnungsmethoden, welche den Übergang von den unmittelbaren Angaben des Instrumentes zu denjenigen des Wasserstoffthermometers oder, anders ausgedrückt, die Anbringung von Korrektionen an die unmittelbar am Instrument gemachten Ablesungen ermöglichen.

Die Konstruktion der Thermometer basiert auf Folgendem. Nehmen wir an, dafs S eine beliebige physikalische Gröfse sei, die sich unter gegebenen Bedingungen als eine gewisse Funktion der Temperatur T darstellen läfst, dafs wir also setzen können

$$S = f(T) \qquad (1)$$

Nehmen wir weiter an, dafs man die Gröfse S bei verschiedenen Temperaturen messen kann und dafs S_0 und S_{100} die Zahlenwerte derselben bei 0^0 und bei 100^0 seien; ferner, dafs unsere Gröfse bei der Temperatur T, welche wir bestimmen wollen, den Wert S besäfse; es sei

$$S = S_0 + t\,\frac{S_{100} - S_0}{100} \qquad (2)$$

Wir nennen dann die Gröfse t die Temperatur, welche das Thermometer zeigt, dessen Konstruktion auf der Beobachtung der Gröfse S unter den gegebenen Bedingungen beruht.

Setzen wir $t = 0, 1, 2, 3 \ldots 99, 100$, so erhalten wir eine Temperaturskala, die bei 0^0 und 100^0 mit der Normalskala zusammenfällt.

Die übrigen Teilstriche der Skala decken sich im allgemeinen nicht mit den Teilstrichen der Normalskala, d. h. die an unserem Instrument abgelesene Temperatur

$$t = 100\,\frac{S - S_0}{S_{100} - S_0} \qquad (3)$$

stimmt mit der wahren Temperatur T nicht überein, welche das Wasserstoffthermometer unter denselben Bedingungen auf Grund der Formeln

$$p = p_0 + T\,\frac{p_{100} - p_0}{100} \qquad (4)$$

$$T = 100\,\frac{p - p_0}{p_{100} - p_0} \qquad (5)$$

gezeigt hätte, wobei p_0, p_{100} und p den Druck einer gegebenen Menge Wasserstoffs bei konstantem Volumen bei 0^0, 100^0 und bei der zu messenden Temperatur bezeichnen.

Die Gröſse

$$\eta = T - t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

stellt die Korrektion, d. h. die Gröſse dar, welche zur Angabe des Thermometers hinzuzufügen ist, wenn man die wahre Temperatur T nach der Normalskala, welche letztere sich bei nicht zu niedrigen Temperaturen in den Grenzen der Beobachtungsfehler (0,001°) mit der absoluten Skala deckt, erhalten will.

Die Korrektion η ist gleich 0 bei 0° und bei 100°; sie erreicht den gröſsten Wert bei einer zwischen 40° und 60° liegenden Temperatur.

Wenn S eine lineare Funktion der wahren Temperatur T ist, so ist $\eta = 0$ bei allen Temperaturen. Bisher hat man jedoch eine Gröſse S, welche diese Eigenschaft besitzt, noch nicht gefunden. Hinsichtlich der Spannkraft p des Wasserstoffs bei konstantem Volumen ist zu erwähnen, daſs sie sich sehr wenig von einer linearen Funktion der nach der absoluten Skala von Thomson gemessenen Temperatur unterscheidet; dies berechtigt uns auch, die nach der Formel (5) berechneten Normaltemperaturen T, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, als identisch mit den Temperaturen der absoluten Skala zu erachten.

Bei der Konstruktion eines Thermometers können wir die Gröſse S, sowie den Körper, an dem die Änderungen der Gröſse S beobachtet werden sollen, nach eigenem Ermessen wählen. Es kann S z. B. Länge, Volumen, Druck, Dichte, Gröſse der Biegung oder der Drehung bei der Änderung der geometrischen Form eines Körpers, elektrischer Widerstand, thermoelektromotorische Kraft u. s. w. bedeuten. Der betreffende Körper kann gasförmig, flüssig oder fest sein. Am häufigsten wird die Änderung des Volumens beobachtet, wobei als Körper (Substanz) gewöhnlich das Quecksilber dient.

Die Handhabung des Wasserstoffthermometers ist, wie wir weiter unten sehen werden, so kompliziert, daſs es nicht zweckmäſsig ist, zur Bestimmung der Korrektionen $\eta = T - t$ die Angaben eines jeden gut angefertigten Thermometers, welches zu genauen Beobachtungen dienen soll, mit dem Wasserstoffthermometer zu vergleichen. Man vergleicht (kompariert) statt dessen das zu prüfende Thermometer mit dem sogenannten Normalthermometer, welches in jedem physikalischen Laboratorium vorhanden sein muſs. Als Normalthermometer gelten solche, deren Korrektionen η genügend genau bekannt sind. Es giebt zwei Methoden für die Herstellung eines Normalthermometers und für die Bestimmung seiner Korrektionen η:

1. Die Korrektionen η werden durch den Versuch bestimmt, d. h. durch Vergleichung der Angaben des Normalthermometers mit den Angaben des Wasserstoffthermometers und zwar entweder direkt oder durch Vermittelung einiger Thermometer, von denen das erste in der Reihe mit dem Wasserstoffthermometer verglichen ist.

2. Das Thermometer wird streng nach bestimmten Regeln angefertigt, bei deren genauer Beachtung wir überzeugt sein können, daſs die Korrektionen η bei den verschiedenen Temperaturen t völlig bekannte und ein für allemal bestimmte Werte haben. Zu dieser Art Normalthermometer gehören die Quecksilberthermometer, welche aus gewissen, genau bestimmten Glassorten, wie z. B. aus sogenanntem hartem, französischem (verre dur) oder aus Jenaer Glas 16^{III} oder 59^{III}, hergestellt werden.

Die Wahl sowohl der Gröſse S, als auch des Körpers, an dem die Änderungen dieser Gröſse beobachtet werden sollen, sowie endlich auch die Konstruktion des Thermometers hat sich nach den speziellen Zwecken, denen das Instrument dienen soll, und nach den Umständen, unter denen dasselbe benutzt werden soll, zu richten. Ein Thermometer, das für gewisse Zwecke untauglich ist, kann für andere Zwecke sehr bequem sein.

Eine der Eigenschaften, deren Erzielung fast immer wünschenswert ist, bildet die Empfindlichkeit des Thermometers, d. h. es muſs folgenden zwei Bedingungen genügen, es muſs kleine Änderungen der Temperatur (z. B. bis 0,005°) angeben und es muſs schnell die Temperatur annehmen können, die mit Hülfe desselben gemessen werden soll. Eine Übersicht der Geschichte der Thermometrie findet man in dem oben erwähnten Buche von E. Mach: Die Prinzipien der Wärmelehre (S. 2 bis 38 und S. 58 bis 64).

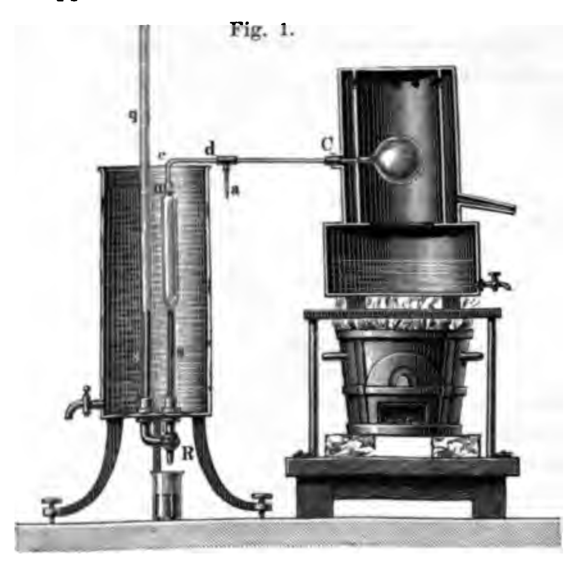
§ 2. Gasthermometer. Das Gasthermometer besteht aus einem Glas-, Porzellan- oder Metallreservoir von kugelartiger oder cylindrischer Form, welches mit einem bestimmten trockenen Gase gefüllt ist. Dieses Reservoir kann in schmelzendes Eis (0°), in Dämpfe siedenden Wassers (etwa 100°), ebenso aber auch in den Raum oder in das Medium plaziert werden, dessen Temperatur t bestimmt werden soll. Es giebt, je nach der Art des Gases, Luft-, Wasserstoff-, Stickstoffthermometer u. s. w. Mit Hülfe eines besonderen Manometers miſst man die Drucke p_0, p_{100} und p des Gases bei den Temperaturen 0°, 100° und t, wobei das Volumen des Gases fast völlig konstant bleiben muſs.

Die Vorzüge jedes Gasthermometers bestehen, abgesehen von den besonderen oben erwähnten Vorzügen des Wasserstoffthermometers, zunächst darin, daſs die Gase selbst bei kleinen Temperaturänderungen groſse Volumänderungen erfahren und dementsprechend groſse Druckänderungen, wenn diese Volumänderung verhindert wird. Die Ausdehnung der Gase beim Erwärmen ist etwa 100- bis 400mal gröſser, als die der festen Körper, 150mal gröſser, als die des Glases und 20mal gröſser, als die des Quecksilbers. Dies ist der Grund, weshalb die Ausdehnung des Reservoirs bei der Erwärmung verhältnismäſsig

wenig auf die Angaben des Thermometers einwirkt. Das Gasthermometer ist ferner von sehr niedrigen bis zu sehr hohen Temperaturen, besonders wenn es mit Wasserstoff gefüllt ist, verwendbar.

Das Gasthermometer ist ebenso konstruiert, wie der Apparat, welcher zur Messung der Ausdehnungskoeffizienten α_v und des Druckkoeffizienten α_p dient. Mit Hülfe desselben bestimmt man die beiden Koeffizienten α_v und α_p nach zwei verschiedenen Methoden: nach der ersten beobachtet man die Ausdehnung des Gases bei fast konstantem Druck; nach der zweiten den Druck des Gases bei fast konstantem Volumen. Man kann sich demnach auch für die Messung der Temperatur dieses Apparates zweierlei Methoden bedienen. In der Praxis

Fig. 1.



zieht man indes die zweite Methode vor, indem die Druckänderungen des Gases beobachtet werden.

Indem wir in Betreff der Einzelheiten dieses Apparates auf Kap. III verweisen, wollen wir uns an dieser Stelle auf die Beschreibung einiger anderer gebräuchlicher Formen des Gasthermometers beschränken.

Fig. 1 stellt das Gasthermometer nach Regnault dar. Es besteht aus einem kugelförmigen Glasreservoir, welches durch die Röhre Cdc mit dem Quecksilbermanometer $nssq$ verbunden ist; letzteres ist entweder an einem vertikalen Brette befestigt, oder befindet sich in einem Wasserbehälter. Das Manometer besteht aus zwei parallelen Röhren, in welchen sich Quecksilber befindet. Letzteres kann durch den Dreiweghahn R herausgelassen werden. In dem oberen Teile der Röhre sn befindet sich eine horizontale Marke. Zur Bestimmung der Tempe-

ratur der verschiedenen Teile des Manometers dienen besondere Thermometer.

Das Reservoir wird mit völlig trockenem Gase durch die Röhre a gefüllt, welche mit einem Exsikkator und einer Pumpe in Verbindung steht, die zu wiederholtem Ein- und Auspumpen des Gases in das Reservoir dienen. Die Beobachtungsmethode ist aus dem Vorhergegangenen verständlich. Zunächst umgiebt man die Kugel mit schmelzendem Eis, bringt das Quecksilber in dem Knie sn, durch Zu- oder Abgiefsen, bis zur Marke bei n und bestimmt jetzt den Druck H des Gases.

Darauf bringt man das Reservoir in denjenigen Raum, dessen Temperatur x gemessen werden soll und bringt aufs neue durch Hinzugiefsen von Quecksilber das Niveau des letzteren bis zur Marke bei n. Nehmen wir an, der barometrische Druck sei in diesem Falle $= H'$; die Differenz der Quecksilberniveaus in den Röhren q und sn, d. h. den vertikalen Abstand zwischen der Marke n und der Quecksilberoberfläche in q, bezeichnen wir mit h. Dann ist der Druck H_1, unter welchem sich das Gas bei der gesuchten Temperatur x befindet, gleich $H_1 = H' + h$.

Indem wir zunächst jegliche Korrektionen vernachlässigen und voraussetzen, dafs das Gas einen konstanten Temperaturkoeffizienten α_p besitzt, erhalten wir

$$H_1 = H(1 + \alpha_p x) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

woraus

$$x = \frac{H_1 - H}{H\alpha_p} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

denselben Ausdruck erhalten wir aus (4), wenn $p_0 = H$, $p = H_1$, $T = x$, und ferner $p_{100} = p_0(1 + 100\,\alpha_p)$; folglich ist

$$\frac{p_{100} - p_0}{100} = p_0\,\alpha_p = H\alpha_p.$$

Der Koeffizient α_p wird für das gegebene Gas als bekannt vorausgesetzt; wir werden sehen, dafs derselbe mit Hülfe der nämlichen Formel (7) bestimmt wird, indem man anstatt x die Temperatur 100^0 oder die ihr nahe und uns bekannte Temperatur der Dämpfe siedenden Wassers einsetzt, in welche das Reservoir gebracht wird.

Die Formel (8) giebt nur eine recht grobe Annäherung an die wahre gesuchte Temperatur und zwar aus drei Gründen:

1. Ändert sich das Volumen des Reservoirs bei der Erwärmung, und daher ist das Volumen, welches das Gas erfüllt, nicht konstant;
2. erfährt das Gas, welches sich in dem sogenannten schädlichen Raume Cdn befindet, nicht dieselbe Erwärmung, wie das Gas im Reservoir;

3. kann der Koeffizient α_p nur für Wasserstoffthermometer als genügend konstant angenommen werden.

Unter Vernachlässigung des dritten Umstandes stellen wir eine Gleichung zur Bestimmung von x auf. Es sei V das Volumen des Reservoirs und der Röhre bis zum Punkte n bei 0^0; γ der Ausdehnungskoeffizient des Materials, aus dem das Gefäfs angefertigt ist; v das Volumen des schädlichen Raumes, γ_1 der Ausdehnungskoeffizient des Glases, aus dem der Teil Cdn besteht; t die Temperatur des schädlichen Raumes beim ersten Versuche (wo sich das Reservoir im Eise befindet) und t_1 beim zweiten Versuche. Beim ersten Versuche besitzt das Gas ein Volumen $V + v(1 + \gamma_1 t)$; würde das ganze Gas die Temperatur 0^0 haben, so wäre sein Volumen

$$V + v\,\frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t} \text{ bei dem Drucke } \ldots H.$$

Beim zweiten Versuche ist das Volumen des Gases $= V(1 + \gamma x) + v(1 + \gamma_1 t_1)$; würde sich das ganze Gas bei 0^0 befinden, so wäre sein Volumen

$$V\,\frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha_p x} + v\,\frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} \text{ bei dem Drucke } \ldots H_1.$$

Die beiden Volumen bei den Drucken H und H_1 beziehen sich auf eine und dieselbe Temperatur 0^0, und daher ist nach dem Gesetz von Boyle:

$$\left[V + v\,\frac{1 + \gamma_1 t}{1 + \alpha_p t}\right] H = \left[V\,\frac{1 + \gamma x}{1 + \alpha_p x} + v\,\frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1}\right] H_1 \quad . \; . \; (9)$$

Aus dieser Formel erhält man die gesuchte Temperatur x.

Führen wir der Kürze wegen die Gröfse

$$\sigma = \frac{v}{V}\left[H_1\,\frac{1 + \gamma_1 t_1}{1 + \alpha_p t_1} - H\,\frac{1 + \gamma_1 + t}{1 + \alpha_p t}\right]$$

ein, so haben wir

$$x = \frac{H_1 - H + \sigma}{\alpha_p (H - \sigma) - H_1 \gamma} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (10)$$

Wenn das Reservoir aus Glas hergestellt ist, so ist γ_1 in σ gleich γ. Die Formel (10) geht in die Formel (8) über, wenn man den schädlichen Raum v ($\sigma = 0$) und die Ausdehnung des Reservoirs ($\gamma = 0$) vernachlässigt.

Kapp (1901) hat über die beste Art der Benutzung des Gasthermometers ausführliche Regeln gegeben und auch gezeigt, unter welchen Bedingungen vereinfachte Formeln zur Berechnung der gesuchten Temperatur angewandt werden können.

Eine sehr gründliche Studie des Wasserstoffthermometers ist von

J. Lebedeff (1899) in dem Institut (Palata) für Maſse und Gewichte in St. Petersburg ausgeführt worden.

Bei der Entwickelung der obigen Formeln hatten wir vorausgesetzt, daſs das benutzte Gas den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac

Fig. 2.

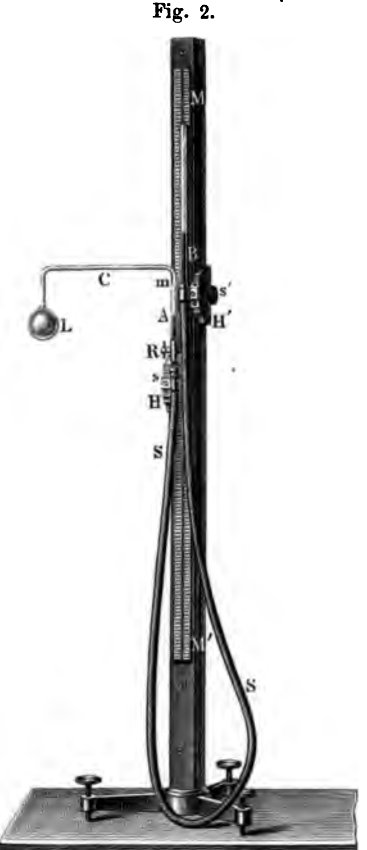


Fig. 3.



folgt. Die genauere Theorie, welche die Abweichungen der Gase von diesen Gesetzen in Betracht zieht und ferner die neueren hierhin gehörigen Arbeiten von Callendar und Rose-Innes werden wir in dem den Anwendungen der Thermodynamik gewidmeten Kap. IX besprechen.

Es existiert eine ganze Reihe von Abarten des oben beschriebenen Regnaultschen Apparates. Wir wollen einen derselben und zwar das Gasthermometer von Jolly beschreiben, welches in Fig. 2 dargestellt

ist; bei diesem ist unter anderem die Notwendigkeit des Zu- und Abgiefsens des Quecksilbers vermieden. Das Reservoir L ist durch die Röhre Cm mit dem Manometer verbunden, welches aus den beiden Glasröhren A und B besteht. Diese sind mit einer mit Quecksilber gefüllten Kautschukröhre verbunden und können durch die Schlitten H und H', an welchen sie befestigt sind, einzeln nach oben und unten verschoben und mittels der Klemmschrauben s und s' befestigt werden.

Der mittlere Teil des Apparates ist in Fig. 3 (a. v. S.) dargestellt. A und B sind die beiden Glasröhren des Manometers, HH' die Schlitten, ss' die Schraubenköpfe, SS Teile der Kautschukröhre. Die Röhre A ist in eine Metallfassung eingefügt, welche mit dem in Fig. 4 besonders dargestellten Hahn R versehen ist. Die unterhalb befindliche Metallfassung der Kautschukröhre steht in Verbindung mit dem Schlitten H und kann mit der oberen Fassung vermittelst einer Schraubenmutter in Verbindung gebracht werden. Die Marke am Regnaultschen Apparate ist durch einen spitzen, umgebogenen Glasstift in m (Fig. 3) ersetzt, welcher in Fig. 5 speziell dargestellt ist.

Fig. 4.

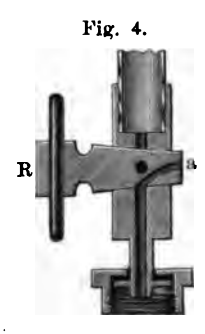


Fig. 5.



Dieses ermöglicht eine sehr genaue Einstellung des Quecksilberniveaus, welches gerade die Spitze berühren mufs. An einer mit Teilungen versehenen Spiegelplatte kann man die Niveaudifferenz des Quecksilbers in A und B ablesen.

Die Füllung des Apparates geschieht auf folgende Weise. Die Schraubenmutter wird abgeschraubt, das Reservoir nebst Röhre A mit trockener Luft gefüllt und darauf der Hahn R in die in Fig. 4 gegebene Lage gebracht. Nun wird die Röhre SSB (Fig. 3) mit Quecksilber gefüllt und darauf an diese mittels der Schraubenmutter der Teil RAC nebst Reservoir angeschraubt.

Hierauf wird die Röhre B langsam gehoben, bis in der Öffnung a (Fig. 4) ein Tropfen Quecksilber erscheint, worauf R um 90^0 gedreht wird; der Apparat ist nun fertig für die Beobachtung.

Vielfache Konstruktionsänderungen des Gasthermometers (von Rudberg, Magnus, Recknagel, Weinhold) haben gegenwärtig nur noch ein historisches Interesse.

Wir wenden uns der Betrachtung des von P. Chappuis im internationalen Bureau für Mafse und Gewichte bei Paris konstruierten und untersuchten Gasthermometers zu. Diese klassische Arbeit, im Verein mit den Arbeiten von Guillaume, Pernet u. a., hat den Grund zur Thermometrie, als einer exakten Wissenschaft, gelegt.

Wir beginnen bei der Beschreibung des Apparates mit dem Manometer, welches in Fig. 6 dargestellt ist; dieses Manometer ist mittels der dünnen Röhre *c* mit dem Reservoir verbunden. Es ist Manometer und Barometer zugleich und ermöglicht die Bestimmung der Spannkraft des im Reservoir befindlichen Gases durch zwei Ablesungen, während bei Verwendung der Apparate von Regnault, Jolly u. a. vier Ablesungen erforderlich sind: zwei zur Bestimmung der Höhe

Fig. 6.

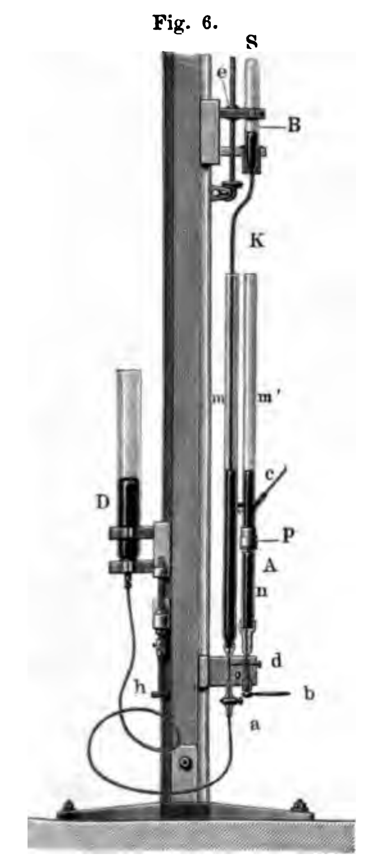


Fig. 7.



der Quecksilbersäule des Barometers und zwei zur Messung der Höhendifferenz der Quecksilbersäulen des Manometers. Der Apparat von Chappuis besteht aus vier Röhren *D*, *m*, *m'* und *n*, welche Quecksilber enthalten. Der mittlere Teil *P* ist in Fig. 7 besonders dargestellt. Wie ersichtlich, sind die Röhren *m'* und *n* durch eine feste Scheidewand voneinander völlig getrennt. Die Röhre *c* geht durch diese Scheidewand hindurch und verbindet somit das Gasreservoir mit dem sehr schmalen Raume, der sich in *n* über dem Quecksilber befindet. Die Röhren *m* und *m'* sind durch eine dünne Röhre, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, unmittelbar miteinander verbunden. Die Röhre *D* steht mit *m* in Verbindung und die Röhre *n* endlich ist mit *m* und *D* durch die horizontale, links von *d* befindliche Röhre verbunden. Mittels des

Hahnes a kann die Kommunikation zwischen m und D unterbrochen werden; aufserdem kann mittels Drehung des Griffes b durch das konische Ende einer Schraube die Verbindung zwischen der Röhre n und den Röhren m und D unterbrochen werden.

Die Röhre D ist auf Schlitten nach oben und unten verschiebbar. Nach fester Einstellung der Schlitten können durch Drehung des Schraubenkopfes h geringe Verschiebungen der Röhre D ausgeführt werden. An der Scheidewand P ist innerhalb der Röhre n eine sehr kleine Spitze (s. Fig. 7) befestigt. In das Quecksilber der Röhre m ist die Barometerröhre BK eingetaucht. An dem oberen Teile von B befinden sich zwei nach unten gebogene, schwarze Häkchen, von der Art des in Fig. 5 dargestellten. Die ganze Röhre BK kann mittels der Schraube S gesenkt und gehoben und dadurch das Quecksilberniveau in B mit der Spitze eines der erwähnten Häkchen in Berührung gebracht werden, wodurch eine Volumenänderung des leeren Raumes über dem Quecksilber bewirkt wird.

Aus dieser Beschreibung ist zu ersehen, dafs n und m das Manometer des Regnaultschen Apparates ersetzen, während $m'B$ das Barometer bildet, dessen unteres Niveau der Quecksilbersäule in der Röhre m nicht gemessen zu werden braucht. Die Differenz der Quecksilberniveaus AB ergiebt sofort die Spannkraft des im Reservoir befindlichen Gases.

Wenn das Gas im Reservoir eine bestimmte Temperatur angenommen hat und man nun die Spannkraft desselben bestimmen will, so bringt man das Niveau A des Quecksilbers in n durch Heben oder Senken der Röhre D mit der kleinen Spitze in Berührung. Hierdurch wird die äufserste Verminderung des schädlichen Raumes erzielt. Die vorhin erwähnte Volumänderung des leeren Raumes in B dient ersichtlicherweise zur Bestimmung des Grades, bis zu welchem thatsächlich die Luft aus diesem Raume entfernt ist.

Die Vertikaldistanz der Niveaus der Quecksilbersäulen wird mittels Kathetometer (Bd. I, S. 310) gemessen.

Das Reservoir des Gasthermometers von Chappuis stellt ein cylindrisches Gefäfs mit abgerundeten Enden aus Platin-Iridium von 1,1 m Länge dar; der äufsere Durchmesser beträgt 36 mm, die Dicke der Wände 1 mm, der Hohlraum fafst mehr als 1 Liter. An dem einen Ende ist ein Röhrchen von 50 mm Länge befestigt, welches mittels einer Platinröhre von 1 m Länge und 0,7 mm lichten Durchmessers mit dem Manometer verbunden ist. Das Ende derselben c ist in Fig. 6 und 7 zu sehen. Das Volumen des schädlichen Raumes beträgt nicht einmal 0,001 des Reservoirinhalts.

Das Reservoir wurde in horizontaler Lage in einer von zwei Wannen plaziert, welche zugleich als Komparatoren, d. h. zum un-

mittelbaren Vergleiche des Gasthermometers mit bestimmten Quecksilberthermometern dienen. Ihrer Form nach erinnern die Wannen an Halbcylinder mit horizontalen Erzeugenden (von der Form einer Mulde); die Wannen haben doppelte Wände. Von einer genauen Beschreibung derselben sehen wir ab und bemerken nur, dafs das eine der Gefäfse bei weniger hohen Temperaturen gebraucht wurde.

Das innere wie das äufsere Gefäfs wird mit Wasser gefüllt, welches auf konstanter Temperatur gehalten wird. Die Quecksilberthermometer werden im inneren Gefäfs, dem Reservoir parallel, plaziert. Der ganze Apparat wird mit einem Glasdeckel überdeckt, durch welchen die Ablesungen an den Quecksilberthermometern gemacht werden. Bei Beobachtungen unter 0° wird das innere Gefäfs mit Alkohol, das äufsere mit einer Kältemischung gefüllt.

Das zweite Gefäfs bezw. Komparator (beide Apparate besitzen einige gemeinsame Teile) dient zu Beobachtungen in den Dämpfen siedenden Wassers. Es besitzt ebenfalls doppelte Wände, wird aber durch einen halbcylindrischen Deckel verschlossen, in welchem vier vertikale, ebenfalls doppelwandige Röhren eingelassen sind. In diese Röhren werden die zu untersuchenden Quecksilberthermometer hineingestellt. Ein kleines Wassermanometer, welches seitwärts am Deckel des Apparates angebracht ist, dient zur Bestimmung der geringen Differenz zwischen der Dampfspannung und dem Luftdruck, der in derartigen Apparaten stets vorhanden ist. Durch Bestimmung der Höhe des Barometerstandes an dem in Fig. 6 abgebildeten Apparate (die Röhren *m* und *n* werden hierbei durch Drehung des Griffes *b* aufser Verbindung gesetzt) wird die Dampfspannung und nach dieser, unter Benutzung der bekannten Tabellen, die Temperatur der Dämpfe festgestellt.

Chappuis stellte Versuche mit Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure an, mit denen er das Reservoir des Gasthermometers füllte.

Wie wir weiter sehen werden, verglich Chappuis die Angaben von drei Gasthermometern untereinander und mit den Angaben eines Quecksilberthermometers aus hartem französischen Glase (verre dur).

Mit dem Vergleich der Skalen verschiedener Gasthermometer hat sich zuerst Regnault beschäftigt. Bei allen diesen Skalen stimmten die Punkte 0° und 100° überein; die Aufgabe besteht nun in der Bestimmung der Differenzen der Angaben der Zwischentemperaturen, sowie der Temperaturen unter 0° und über 100°. Regnault untersuchte diese Frage nach verschiedenen Richtungen, indem er nicht allein den Einflufs der Art des Gases, sondern auch den Einflufs des Anfangsdruckes, unter dem sich das Gas, z. B. bei 0°, befindet, und desgleichen den Einflufs der Glassorte, aus dem das Reservoir angefertigt war, prüfte. Die Resultate der Regnaultschen Versuche sind folgende:

1. Der Einflufs der Glassorte ist verhältnismäfsig unbedeutend; sie bewirkt eine Differenz der Angaben von nur 0,1° bei 200°, von 0,22° bei 300° und von 0,51° bei 350°, wenn das eine von den zu vergleichenden Reservoiren aus gewöhnlichem, das andere aber aus Krystallglas besteht.

2. Der Einflufs des Druckes, unter dem sich das Gas befindet, ist ebenfalls nicht grofs. Bei Änderung des Druckes von 0,5 bis 2 Atmosphären erhielt Regnault Differenzen der Angaben, die innerhalb der Grenzen von 0° bis 324° nicht mehr als 0,2° betragen.

3. Die Angaben des Luft- und des Wasserstoffthermometers weichen voneinander wenig ab. Thermometer, die mit Kohlensäure oder schwefliger Säure gefüllt sind, weisen im Vergleich zum Luftthermometer merkbarere Abweichungen auf, welche bei letztgenanntem Gase bis 3° bei einer Temperatur von 300° betragen.

Die Resultate von Regnault sind durch die unvergleichlich genaueren Arbeiten von Chappuis, dessen Methode wir vorhin dargelegt haben, erschüttert worden. Letzterer fand, dafs die Skalen des Wasserstoff- und des Stickstoffthermometers sich sehr wenig voneinander unterscheiden, während das Kohlensäurethermometer Abweichungen ergiebt, welche die, bei den gegenwärtigen, sehr genauen Messungen noch unvermeidlichen Beobachtungsfehler bedeutend übersteigen, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

Angaben der Thermometer, welche gefüllt sind mit

Wasserstoff	Stickstoff	Kohlensäure
0°	0,000°	0,000°
20°	20,009°	20,043°
40°	40,011°	40,059°
100°	100,000°	100,000°

Vorausgesetzt, dafs Stickstoff und Kohlensäure der Clausiusschen Formel (Bd. I, S. 435) folgen, erhalten wir folgende Fortsetzung obiger Tabelle:

H	N	CO_2
200°	199,93°	199,3°
500°	499,6°	498,4°

Die Resultate der Chappuisschen Versuche veranlafsten die internationale Kommission für Mafse und Gewichte, sich für diejenige Bestimmungsmethode der Normalskala zu entschliefsen, welche wir auf S. 9 angeführt haben.

Olszewski verglich bei sehr niedrigen Temperaturen die Angaben von Gasthermometern, die mit Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure gefüllt waren. Er erhielt folgende Zahlen:

H =	— 32,5°	— 102,5°	— 118,6°	— 143,7°	— 151°
N =	— 33°	— 103°	— 119,1°	— 144,4°	— 152°

Das Sauerstoffthermometer weist bei — 150° und das Kohlensäurethermometer bei — 128° eine Differenz von 2° gegenüber den Angaben des Wasserstoffthermometers auf.

Travers und Jaquerod (1903) haben vorgeschlagen, bei sehr hohen und sehr niedrigen Temperaturen den Wasserstoff durch Helium zu ersetzen. Wir kommen hierauf weiter unten noch zurück.

Zu den Gasthermometern können auch die Differentialthermoskope gerechnet werden, deren Konstruktion aus dem Elementarkursus der Physik bekannt ist. Man benutzt dieselben, um die minimalen Temperaturdifferenzen in zwei Räumen festzustellen, z. B. in Gefäfsen, die Flüssigkeit enthalten, in die man die beiden Reservoire des Thermometers eintaucht. Ein äufserst empfindliches Differentialthermometer ist von A. Töpler konstruiert worden. Die Vorzüge desselben zeigten sich bei den von M. Töpler ausgeführten Arbeiten behufs Bestimmung der Dichtigkeit der Dämpfe und Gase.

§ 3. Flüssigkeitsthermometer. Die Temperaturmessung mittels Flüssigkeitsthermometer beruht auf der Beobachtung des Volumens, welches eine Flüssigkeit in einem Gefäfse einnimmt, das aus einem Reservoir und einem an dieses angeschmolzenen Kapillarrohre besteht, wobei das Reservoir und ein Teil des Kapillarrohres mit Flüssigkeit gefüllt ist. Das Reservoir kann kugelförmig, länglich, ausnahmsweise auch von anderer Form sein. Die Röhre wird stets, das Reservoir fast immer aus Glas angefertigt.

Die Röhre ist mit einer Skala versehen, welche entweder auf die Röhre selbst oder auf eine besondere Platte aufgetragen ist, die dann zusammen mit dem Kapillarrohr in eine andere, breitere Röhre eingeschlossen ist.

Als Flüssigkeiten für die Thermometer dienen Quecksilber, Alkohol und Toluol, ausnahmsweise auch andere Substanzen.

Die Vergröfserung des Volumens der Flüssigkeit im Thermometer äufsert sich darin, dafs das Ende der flüssigen Säule sich in der Röhre längs der Skala um eine lineare Gröfse fortbewegt; dieser Verschiebung entspricht eine gewisse Volumenänderung Δv, welche die sichtbare oder scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit darstellt und anzeigt, um wie viel sich die Flüssigkeit bei der Erwärmung mehr ausgedehnt hat als das Gefäfs, in dem sie sich befindet. Wir wollen zeigen, dafs der scheinbare Ausdehnungskoeffizient γ der Flüssigkeit gleich ist der Differenz zwischen dem wahren Ausdehnungskoeffizienten α der Flüssigkeit und dem Ausdehnungskoeffizienten β der Hülle.

Nehmen wir an, dafs durch die Temperaturerhöhung Δt eine Vergröfserung Δv_2 des Volumens desjenigen Teiles der Hülle, welcher von

der Flüssigkeit bei 0° eingenommen wird, hervorgerufen würde; ferner, dafs die wahre Ausdehnung der Flüssigkeit Δv_1 und die scheinbare Δv sei. In diesem Falle ist

$$\Delta v = \Delta v_1 - \Delta v_2.$$

Dividieren wir diese Gleichung durch $v_0 \Delta t$, wo v_0 das Volumen der Flüssigkeit bei 0° bedeutet und gehen zum Grenzwert über, so erhalten wir

$$\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt} = \frac{1}{v_0}\frac{dv_1}{dt} - \frac{1}{v_0}\frac{dv_2}{dt}.$$

Auf Grund der Formel (18), S. 13 ist das erste Glied γ, das zweite α, das dritte β; es ergiebt sich also, dafs

$$\gamma = \alpha - \beta \quad \text{. . . . .} \quad (11)$$

was zu beweisen war. Hieraus folgt, dafs das der Beobachtung entnommene Gesetz der Ausdehnung der Flüssigkeit gewissermafsen das Resultat des Zusammenwirkens derjenigen beiden Gesetze ist, nach welchen die wahre Ausdehnung der Flüssigkeit und die Ausdehnung der Hülle stattfinden.

Es ist zu bemerken, dafs wir bei der Ableitung der Formel (11) die Ausdehnung des Teiles der Röhre vernachlässigt haben, welcher sich mit der Flüssigkeit bei der Erwärmung der letzteren von 0° bis zu der zu beobachtenden Temperatur füllt.

Die Herstellungsweise des Thermometers ist bekannt: nachdem das Reservoir und ein Teil der Röhre mit der nötigen Menge Flüssigkeit gefüllt ist, taucht man das Instrument in schmelzendes Eis und in Dämpfe siedenden Wassers, stellt so die Punkte 0° und 100° fest, teilt den Zwischenraum zwischen diesen in hundert gleiche lineare Teile und setzt die Skala unter 0° und über 100° fort. Die Ablesungen an der Skala eines auf diese Weise hergestellten Thermometers ergeben indes recht ungenaue Resultate, da eine ganze Reihe von Umständen, welche die Einführung entsprechender Korrektionen erfordern, die Angaben des Instrumentes beeinflussen. Die Fehlerquellen und die entsprechenden Korrektionsmethoden sind besonders von Guillaume klargelegt und ausgearbeitet worden. Die ersteren lassen sich in fünf Gruppen einteilen, die wir hier einzeln betrachten wollen.

I. Geometrische Eigenschaften des Apparates. Das Volumen der Röhre zwischen den Teilstrichen 0° und 100° mufs in Teile von gleichem Inhalte geteilt werden, nicht etwa deshalb, weil wir gleiche, scheinbare Zunahmen des Volumens der Flüssigkeit bei gleicher Temperaturzunahme nach der Normalskala des Wasserstoffthermometers erwarten, sondern aus dem Grunde, dafs lediglich die Teilung der Röhre in Teile gleichen Inhaltes etwas völlig Bestimmtes darstellt, wenn die Flüssigkeit und das Material (Glassorte) der Ther-

mometerhülle gegeben sind, d. h. einen bestimmten Ausgangspunkt, von dem wir einen sicheren Übergang zur Normalskala finden können.

Die Teilung des Abstandes zwischen 0° und 100° in gleiche lineare Teile entspricht nur dann der Einteilung der Röhre in Teile gleichen Inhaltes, wenn der innere Kanal der Röhre vollkommen cylindrisch ist. Diese geometrische Eigenschaft besitzt indes die Röhre niemals mit mathematischer Genauigkeit; es ist daher notwendig, die Röhre zu untersuchen und für jeden Skalenteil des Thermometers die Lage desselben auf einer anderen, fiktiven Skala zu bestimmen, deren Teilstriche gleichen Inhaltsteilen der Röhre entsprechen würden. Das Verfahren, mittels welchem der Kanal der Röhre untersucht wird, nennt man Kalibrierung.

II. Physikalische Eigenschaften der Flüssigkeit und der Hülle, die nicht von äufseren Einwirkungen auf den Apparat abhängen.

1. Die Kapillarität beeinflufst die Angaben des Thermometers, wenn der lichte Durchmesser der Röhre sehr klein ist.

2. Wenn die Flüssigkeit die Wand der Röhre benetzt (Alkohol), so sind die Angaben des Thermometers bei sinkender Temperatur zu niedrig, weil ein Teil der Flüssigkeit an der Wandung der Röhre haften bleibt.

3. Wenn man das Thermometer in ein Medium taucht, dessen Temperatur sich beständig ändert und in gewissen Zeitintervallen bestimmt werden mufs, so bleibt in jedem gegebenen Momente die Temperatur des Thermometers hinter der Temperatur des Mediums zurück und liefert infolgedessen nicht richtige Angaben. Der Betrag des Zurückbleibens hängt von dem Wärmeleitungsvermögen der Hülle und der Flüssigkeit, von ihrer Masse und von der Schnelligkeit der Temperaturänderung ab.

4. Der Inhalt des Reservoirs verringert sich stetig, bisweilen in sehr langen Zeiträumen (vielen Jahren), nach der Anfertigung (dem Blasen) der Kugel. Infolgedessen verschieben sich die beiden Fundamentalpunkte (0° und 100°), und dementsprechend ändert sich auch allmählich die Bedeutung aller Skalenteile. Dieses erklärt sich aus den molekularen Umlagerungen, welche im Glase im Laufe grofser Zeiträume vor sich gehen, nachdem sich das zum Blasen der Kugel erweichte Glas abgekühlt hat. Es ist daher notwendig, so oft als möglich die wahre Lage der Fixpunkte auf der Thermometerskala zu kontrollieren.

III. Der Einflufs äufserer physikalischer Ursachen auf die Angaben der Thermometer.

Hierher gehören:

1. Der Einflufs der Temperaturänderungen. Jegliche Erwärmung des Thermometers mit darauffolgender Abkühlung ruft eine

zeitweilige „Depression" der Fundamentalpunkte hervor, weil das Reservoir nicht schnell genug dasjenige Volumen annimmt, welches der niedrigeren Temperatur entspricht. Diese Erscheinung erinnert an die elastische Nachwirkung (Bd. I, S. 752) und kann als **thermische Nachwirkung** bezeichnet werden.

2. Der Einfluſs des **äuſseren Druckes** auf das Reservoir, welcher die Angaben des Thermometers erhöht. Einen derartigen Druck übt sowohl die Flüssigkeit, in welche das Reservoir des Thermometers getaucht wird, als auch die Luft aus.

3. Der Einfluſs der **Schwerkraft** auf die Flüssigkeit, welcher einen **inneren Druck** auf das Reservoir hervorruft, wodurch die Angaben des Thermometers **erniedrigt** werden.

Die Gröſse der hierdurch hervorgerufenen Fehler hängt von der Länge der flüssigen, druckausübenden Säule und von ihrer Lage ab; er ist am gröſsten bei vertikaler Lage des Thermometers.

IV. Der Einfluſs der **Lage des Thermometers im Medium**, dessen Temperatur bestimmt werden soll. In vielen Fällen läſst sich nicht das ganze Thermometer in das Medium tauchen, weil es entweder in demselben nicht Platz findet oder wir dann nicht das Ende der flüssigen Säule sehen und ablesen können. Der sogenannte „**vorstehende Faden**", der sich auſserhalb des zu untersuchenden Mediums befindet, besitzt eine andere Temperatur als das Medium; derselbe ist infolgedessen gewöhnlich zu kurz, wodurch die Notwendigkeit der Einführung einer „**Korrektion für den vorstehenden Faden**" bedingt wird.

V. Der Einfluſs der **Gesetze der Ausdehnung der Flüssigkeit und der Hülle** auf die Angaben des Thermometers. Hiervon war schon die Rede auf S. 21, und wir haben gesehen, durch welche Methoden diese Korrektionen erhalten werden. **Hat man eine bestimmte Flüssigkeit gewählt, so hängt die Gröſse der Korrektionen für jeden Skalenteil des Thermometers nur noch von der Glassorte, aus dem dieses angefertigt ist, ab.**

Wir haben also im ganzen auf **zehn Ursachen** hingewiesen, welche auf die Angaben der Flüssigkeitsthermometer von Einfluſs sind.

§ 4. Quecksilberthermometer; ihre Herstellung. Die Vorzüge des Quecksilbers vor anderen Flüssigkeiten, mit denen die Thermometer gefüllt werden, sind folgende:

1. Die Reinigung des Quecksilbers läſst sich verhältnismäſsig leicht bewerkstelligen; man kann daher überzeugt sein, daſs verschiedene Thermometer mit völlig gleicher Flüssigkeit gefüllt sind.

2. Das Quecksilber benetzt nicht das Glas; damit schwindet der Einfluſs eines der vorhin angeführten Umstände, dessen Beseitigung

durch Anbringung einer entsprechenden Korrektion äufserst schwierig wäre.

3. Das Quecksilber bleibt innerhalb recht weiter Temperaturgrenzen flüssig.

Die Thermometerröhre mufs sorgfältig ausgewählt werden, da der Kanal derselben so wenig als möglich von der cylindrischen Form abweichen darf. Zur Untersuchung der geometrischen Eigenschaften des Kanales führt man in denselben einen Quecksilberfaden ein, dessen Länge an verschiedenen Stellen der Röhre gemessen wird. Man wählt dann solche Röhren aus, in denen die Länge des Fadens bei Verschiebung des Quecksilbers von einem Ende der Röhre zum anderen sich möglichst wenig verändert.

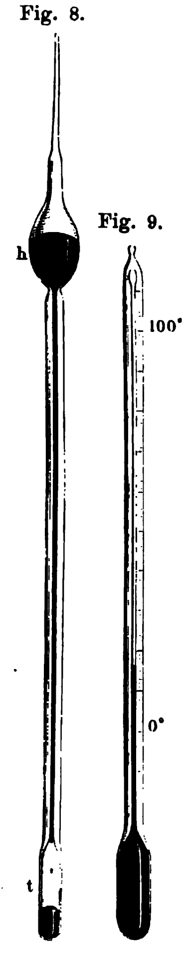


Fig. 8. Fig. 9.

Die Methode der Füllung des Thermometers mit Quecksilber ist aus Fig. 8 ersichtlich; unter abwechselnder Erwärmung und Abkühlung des Reservoirs *t* wird das Quecksilber in dasselbe eingeührt, bis die Luft aus demselben völlig ausgetrieben ist. Darauf giefst man das überschüssige Quecksilber aus dem Gefäfse *h* fort und zieht, durch Erhitzung des Glases unterhalb dieses Gefäfses, die Röhre zu einer dünnen Spitze aus. Nachdem das Thermometer etwas mehr als bis zu der Temperatur, bis zu welcher seine Skala reichen soll, erhitzt worden ist, schmilzt man die Röhre zu; am oberen Ende ist die Kapillare gewöhnlich erweitert, wie aus Fig. 9 ersichtlich ist, welche ein fertiges Thermometer mit direkt auf das Glas aufgetragener Skala darstellt.

Bei der Wahl der Dimensionen des Reservoirs und des Durchmessers des Röhrenkanales kommen folgende Erwägungen in Betracht:

1. Damit das Thermometer kleine Temperaturänderungen anzeigen kann, mufs das Rohr im Verhältnis zum Reservoir klein sein.

2. Bei einer allzudünnen Röhre wird die Fortbewegung des Quecksilbers infolge innerer Reibung behindert.

3. Bei zu grofsem Reservoir verringert sich die Fähigkeit des Thermometers, die Temperatur des Mediums, welches das Thermometer umgiebt, schnell anzunehmen.

4. Bei zu grofsem Reservoir entzieht das Thermometer demjenigen Körper viel Wärme, dessen Temperatur bestimmt werden soll, ein Umstand, welcher bisweilen eine merkliche Erniedrigung dieser Temperatur nach sich ziehen kann.

Je nach der Bestimmung des Thermometers sind die einen oder die anderen Erwägungen hinsichtlich der Wahl der Dimensionen des Reservoirs und der Röhre in Betracht zu ziehen. Bei guten französischen Thermometern beträgt der Rauminhalt des Reservoirs beispielsweise 60 mal mehr als derjenige der Röhre zwischen 0° und 10°; die Dicke der Wandung des Reservoirs beträgt 0,5 bis 0,7 mm, die Länge eines Grades ungefähr 6 mm.

Fig. 10.



Unter der Voraussetzung, dafs sich die Fundamentalpunkte 0° und 100° auf der Thermometerskala zu befinden haben, wollen wir nun die Methoden ihrer anfänglichen Feststellung betrachten, welche gleichzeitig die Methoden bilden, nach denen in der Folge die Neubestimmung der sich stetig ändernden Lage dieser Fundamentalpunkte (S. 33 und 34, II, 4 und III, 1) vorgenommen wird. Zunächst wird jedesmal die Lage 100° bestimmt.

I. Die Bestimmung des Fundamentalpunktes 100° auf der Thermometerskala. 100° ist die Siedetemperatur reinen Wassers bei einem Barometerstande von 760 mm reduziert auf 0°, wobei die Dichtigkeit des Quecksilbers gleich 13,595 93 ist, bezogen auf die Breite von 45°. Zur Reduktion auf andere Breiten dient die Formel:

$$g_{\varphi} : g_{45} = 1 - 0{,}002\,59 \cos 2\varphi.$$

In Fig. 10 ist ein einfacher Kochapparat abgebildet, welcher zur Bestimmung des Fundamentalpunktes 100° dient. Er besteht aus dem kupfernen Gefäfse A, über dem sich die breite Röhre B befindet; diese ist von dem Cylinder C umgeben und überdeckt, reicht aber nicht bis zum oberen Deckel des Cylinders. Die Dämpfe des in A siedenden Wassers steigen in B auf, senken sich dann in den Raum zwischen B und C und entweichen durch die Röhre r nach aufsen. Das Manometer r' dient zur Bestimmung des Überdruckes der Dämpfe.

Das Thermometer wird mit Hülfe eines Pfropfens in die obere Öffnung des Apparates gesetzt, wobei das Reservoir die Oberfläche des Wassers nicht berühren darf; das Ende des Quecksilberfadens darf nur wenig hervorragen. Nach andauerndem Sieden des Wassers wird die Lage des Endes des Quecksilberfadens bezeichnet oder es wird

die Lage des Fundamentalpunktes, falls eine fertige Skala vorliegt, kontrolliert. Nachdem man aus den Angaben des Barometers und des Manometers *m* die Dampfspannung bestimmt hat, entnimmt man aus hierzu besonders berechneten Tabellen die dem Dampfdruck entsprechende Temperatur. Auch hier müssen natürlich die Druckkorrektionen angebracht werden, von denen weiter unten die Rede sein wird.

In den Instituten, welche sich mit der Anfertigung der besten Thermometer beschäftigen, werden kompliziertere Apparate angewandt. In der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bei Berlin wird z. B. ein Apparat benutzt, bei dem unter anderem der obere Teil des äufseren Cylinders aus Glas angefertigt ist, wodurch die Ablesung in dem Momente, wo sich das ganze Thermometer in Wasserdampf befindet, ermöglicht wird. Die Korrektion für den vorstehenden Quecksilberfaden, welche, wie wir sehen werden, immer etwas unsicher ist, fällt also hier fort. Die Dämpfe entwickeln sich in einem besonderen Kocher, aus dem sie in den Apparat, welcher das Wasser enthält, geleitet werden. Aufserdem sind besondere Mafsregeln getroffen, um den Überdruck der Dämpfe möglichst genau zu bestimmen. Sämtliche Einzelheiten der Anfertigung der „Normalthermometer“ in Charlottenburg sind von Pernet, Jäger und Gumlich genau beschrieben worden.

Von grofsem Interesse ist der Apparat, den P. Chappuis für das internationale Bureau für Mafse und Gewichte in Paris konstruiert hat.

Derselbe ist in den Fig. 11, 12 und 13 (a. f. S.) dargestellt und zwar giebt Fig. 11 die äufsere Form, Fig. 12 den Vertikaldurchschnitt des oberen Teiles des Cylinders A und Fig. 13 den Horizontaldurchschnitt der Röhre B. Der Apparat besteht aus dem Kessel C, in welchem das Wasser zum Sieden gebracht wird. Die Dämpfe gelangen durch die Röhre D in das Lager M_1 (Fig. 11 und 13), welches die Form eines Würfels hat und durch die Röhre B mit einem ebensolchen Lager M_2 verbunden ist. Die durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilte Röhre B ist zwischen den unbeweglichen Lagern, wie aus Fig. 13 deutlich zu ersehen ist, um ihre Achse drehbar. Mit der Röhre B ist der Teil A, welcher, wie Fig. 12 zeigt, aus einem doppelwandigen Cylinder besteht, verbunden. Der innere Raum ist mit M_1, der äufsere mit M_2 in Verbindung (Fig. 13). Das Lager M_2 ist mit der inneren Röhre des Kühlers E verbunden, durch dessen äufsere Hülle das kalte Wasser durchströmt. Der verdichtete Dampf wird durch die Röhre K zum Boden des Kessels C geleitet.

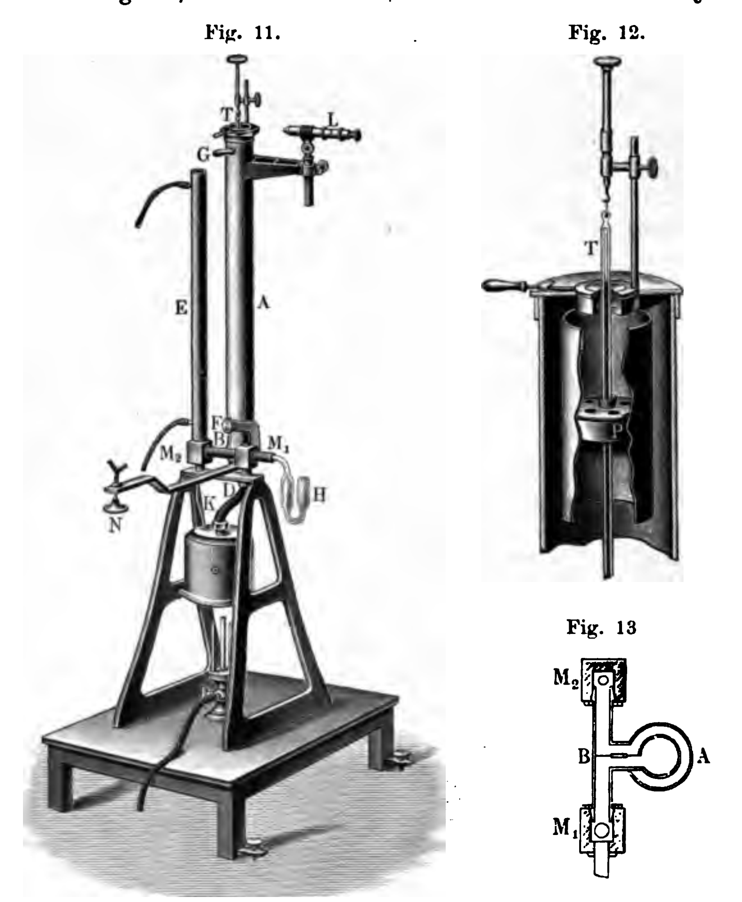
Das zu prüfende Thermometer ist im oberen Teil des Cylinders A an einem Häkchen aufgehängt und geht durch die Röhre, welche in die Öffnung des Cylinderdeckels eingefügt ist, und durch den richtenden Teil P (Fig. 12) hindurch.

Die Ablesung erfolgt mittels des kleinen Fernrohres L.

Der Apparat kann in zwei Lagen benutzt werden: die eine ist in der Zeichnung dargestellt; die andere Lage erhält man, wenn man den Cylinder A und die Röhre B um die Achse der letzteren um 90° dreht. Hierdurch kommt der Cylinder A in horizontale Lage und stützt sich auf das gabelförmige Gestell N. Auf diese Weise umgeht man die Notwendigkeit, eine Korrektion für den inneren Druck des Queck-

Fig. 11. Fig. 12.

Fig. 13



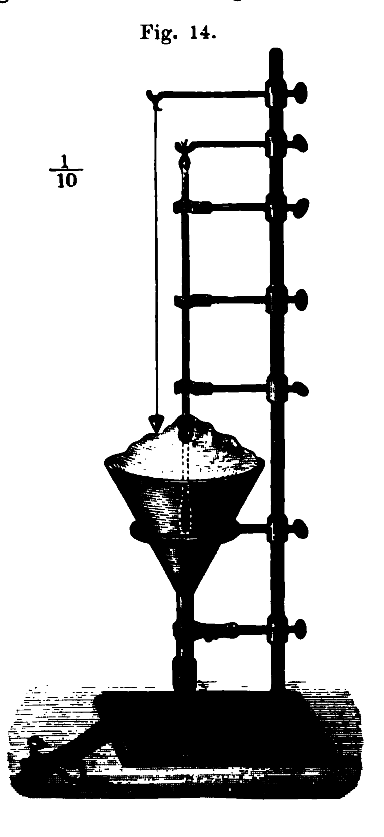
silberfadens anzubringen. Das Manometer H dient zur Feststellung des Überdruckes der Dämpfe in M_1.

Der Dampf gelangt durch die Röhre D in M_1 und durch B (Fig. 13) in die innere Röhre des Cylinders A; weiterhin geht er durch die Öffnungen in P hindurch, senkt sich längs der äufseren Umhüllung des Cylinders A, gelangt dann durch B (Fig. 13) nach M_2 und verdichtet sich endlich in E zu Flüssigkeit. Dieser Apparat dient, wie gesagt,

auch zu speziellen Verifikationen der Lage des oberen Fundamentalpunktes bei fertigen Thermometern.

II. Die Bestimmung des Fundamentalpunktes 0° auf der Thermometerskala. Die Lage des unteren Fundamentalpunktes wird dadurch bestimmt, dafs man das Thermometer in schmelzendes Eis taucht. Das sorgfältige Studium der Erscheinung der thermischen Nachwirkung führte zu folgender Regel: Die Bestimmung des Fundamentalpunktes 0° mufs gleich nach der Bestimmung des Fundamentalpunktes 100° vorgenommen werden; das aus den Dämpfen siedenden Wassers herausgenommene Thermometer mufs in schmelzendes Eis getaucht werden, sobald es sich ungefähr bis 50° abgekühlt hat.

Fig. 14.



In Fig. 14 ist ein einfacher Apparat, welcher zur Bestimmung des unteren Fundamentalpunktes dient, abgebildet. Er besteht aus einem gläsernen Gefäfs mit Ablaufvorrichtung, welches mit Schnee oder mit geschabtem Eise gefüllt wird. Dieser mufs mit Wasser begossen werden, damit zwischen den Eisstücken keine Luft bleibe. Das überschüssige und das beim Schmelzen des Eises sich bildende Wasser fliefst durch die Seitenröhre im unteren Teile des Gefäfses ab.

In der Reichsanstalt zu Charlottenburg wird ein aus zwei Glasglocken bestehender Apparat benutzt, von denen die eine in die andere, mit den Öffnungen nach oben, gestellt ist. Beide Gefäfse sind mit Röhren versehen, durch die das Wasser herausfliefst. Das innere Gefäfs und der Zwischenraum zwischen diesem und dem äufseren werden mit gehacktem Eise gefüllt. Der Apparat im internationalen Bureau für Mafse und Gewichte ist von ähnlicher Konstruktion, nur der Zwischenraum zwischen den zwei Gefäfsen ist bei ihm sehr eng und in diesem Zwischenraum befindet sich eine Luftschicht.

Das Eis mufs möglichst rein sein und darf keine Spur von Salz enthalten.

§ 5. Kalibrierung der Thermometer. Um zu prüfen, ob ein zur Anfertigung eines Thermometers ausgesuchtes Rohr möglichst cylindrisch ist, bewegt man in demselben einen Quecksilberfaden von etwa 70 mm Länge hin und her und mifst seine Länge an verschiedenen Stellen des Rohres. Zu den besten Thermometern nimmt man solche Röhren, in denen sich diese Länge des Quecksilberfadens nicht mehr als um 1 mm ändert.

Die endgültige Kalibrierung (S. 33) wird an **fertigen** Thermometern vorgenommen. Die Kalibrierung der Röhre vor Fertigstellung des Thermometers, sowie die Auftragung einer korrigierten Skala bietet gar keine Vorteile und ist jetzt ganz fallen gelassen worden. Thermometer mit Milchglasskala lassen sich schwer kalibrieren. Dasselbe gilt von Thermometern, die an ihrem Ende eine kleine Erweiterung (Fig. 9, S. 35) aufweisen und keine Spuren von Luft enthalten, denn bei völligem Fehlen der letzteren ist es unmöglich, den Quecksilberfaden abzutrennen.

Fig. 15.



In Fig. 15 ist ein Apparat abgebildet, welcher in Charlottenburg zur Kalibrierung dient. Die untere Platte ist um die Horizontalachse drehbar und kann um jeden beliebigen Winkel zum Horizont mittels einer Klemmschraube geneigt werden. Zwei Mikroskope sind längs eines Schlittens verschiebbar. Das zu untersuchende Thermometer wird auf zwei Halter gelegt, welche gehoben und gesenkt werden können und die an einem Stabe befestigt sind; dieser Stab läfst sich auf der Oberfläche der Grundplatte ein wenig verschieben und drehen. Auf diese Weise kann die Achse des Thermometers zu dem Schlitten parallel eingestellt werden, wobei der Horizontalfaden des Okularmikrometers des Mikroskopes mit der Achse der Röhre zusammenfallen mufs; alle Teilstriche der letzteren müssen gleich deutlich zu sehen sein, wenn das Mikroskop einmal auf eines derselben eingestellt ist.

Es giebt eine ganze Reihe verschiedener Kalibrierungsmethoden der Thermometerröhre, welche wir indes hier nicht genau beschreiben können; wir beschränken uns auf die Anführung einiger der einfachsten Methoden, welche übrigens nicht sehr genaue Resultate liefern können. Genaueres darüber findet man in speziellen Abhandlungen über Laboratoriumsarbeiten, sowie in den am Ende dieses Kapitels in der Litteraturübersicht zitierten Schriften. Einfache Methoden der Kalibrierung sind von Gay-Lussac, Rudberg, Hallström und Bessel vorgeschlagen worden. Die genaueste Methode von Bessel ist von Oettingen ausgearbeitet worden; wichtige Arbeiten in betreff der Kalibrierung sind ferner von Thiesen, Mareck und Broch ausgeführt worden. Wir beschränken uns auf die Betrachtung von zwei Methoden von Gay-Lussac.

I. Erste Methode von Gay-Lussac. Es genügt hier, auf die Grundidee dieser Methode hinzuweisen, da sie nur eine allgemeine Vorstellung von den geometrischen Eigenschaften des Kapillarrohres geben kann. Wir trennen einen Quecksilberfaden von einigen Centimetern Länge ab (die Methode, wie diese Trennung vorgenommen wird, beschreiben wir nicht weiter) und lassen ihn in der Röhre sich derart hin und her bewegen, dafs das eine seiner Enden bei jeder neuen Lage die Stelle einnimmt, an der sich vorher das andere Ende befand. Auf diese Weise wird die ganze Röhre in Teile gleichen Inhaltes, aber von ungleicher Länge, geteilt. Teilen wir nun jede dieser Längen in eine bestimmte Zahl gleicher Teile, so erhalten wir eine Skala, deren Teilungen ungefähr gleichen inneren Volumen entsprechen. Dieser einfachsten Methode bediente sich z. B. Regnault zur Anfertigung seiner Thermometer.

II. Zweite Methode von Gay-Lussac. Wir wollen zunächst die Aufgabe genauer formulieren, welche wir zu lösen haben. Nehmen wir an, dafs bei einem gegebenen Thermometer der Eispunkt und der Siedepunkt bestimmt seien und dafs der erste beim Skalenteilstrich α_0, der zweite beim Teilstrich $100 + \alpha_{100}$ zu liegen käme. Die ideale Skala, deren Teilung wir suchen, beginnt bei dem Teilstriche α_0 und endet beim Teilstriche $100 + \alpha_{100}$ der Thermometerskala und hat demgemäfs die Länge von $100 + \alpha_{100} - \alpha_0$ Teilstrichen dieser Skala. Das Volumen der Röhre, welches der idealen Skala entspricht, denken wir uns in 100 gleiche Teile geteilt; die ihnen entsprechenden 99 Teilstriche, die zwischen den Teilstrichen α_0 und $100 + \alpha_{100}$ der Thermometerskala liegen, bilden dann zusammen mit diesen beiden Endteilstrichen die gesuchte ideale Skala. Es sei N eine von den Zahlen 1, 2, 3, 4 . . . 99. Mit (N) bezeichnen wir die Lage des Nten Striches der idealen Skala auf der Thermometerskala. In diesem Falle ist überhaupt

$$(N) = N + \alpha_N \quad \text{. . . . .} \quad (12)$$

der Flüssigkeit bei 0° eingenommen wird, hervorgerufen würde; ferner, dafs die wahre Ausdehnung der Flüssigkeit $\varDelta v_1$ und die scheinbare $\varDelta v$ sei. In diesem Falle ist

$$\varDelta v = \varDelta v_1 - \varDelta v_2.$$

Dividieren wir diese Gleichung durch $v_0 \varDelta t$, wo v_0 das Volumen der Flüssigkeit bei 0° bedeutet und gehen zum Grenzwert über, so erhalten wir

$$\frac{1}{v_0}\frac{dv}{dt} = \frac{1}{v_0}\frac{dv_1}{dt} - \frac{1}{v_0}\frac{dv_2}{dt}.$$

Auf Grund der Formel (18), S. 13 ist das erste Glied γ, das zweite α, das dritte β; es ergiebt sich also, dafs

$$\gamma = \alpha - \beta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

was zu beweisen war. Hieraus folgt, dafs das der Beobachtung entnommene Gesetz der Ausdehnung der Flüssigkeit gewissermafsen das Resultat des Zusammenwirkens derjenigen beiden Gesetze ist, nach welchen die wahre Ausdehnung der Flüssigkeit und die Ausdehnung der Hülle stattfinden.

Es ist zu bemerken, dafs wir bei der Ableitung der Formel (11) die Ausdehnung des Teiles der Röhre vernachlässigt haben, welcher sich mit der Flüssigkeit bei der Erwärmung der letzteren von 0° bis zu der zu beobachtenden Temperatur füllt.

Die Herstellungsweise des Thermometers ist bekannt: nachdem das Reservoir und ein Teil der Röhre mit der nötigen Menge Flüssigkeit gefüllt ist, taucht man das Instrument in schmelzendes Eis und in Dämpfe siedenden Wassers, stellt so die Punkte 0° und 100° fest, teilt den Zwischenraum zwischen diesen in hundert gleiche lineare Teile und setzt die Skala unter 0° und über 100° fort. Die Ablesungen an der Skala eines auf diese Weise hergestellten Thermometers ergeben indes recht ungenaue Resultate, da eine ganze Reihe von Umständen, welche die Einführung entsprechender Korrektionen erfordern, die Angaben des Instrumentes beeinflussen. Die Fehlerquellen und die entsprechenden Korrektionsmethoden sind besonders von Guillaume klargelegt und ausgearbeitet worden. Die ersteren lassen sich in fünf Gruppen einteilen, die wir hier einzeln betrachten wollen.

I. Geometrische Eigenschaften des Apparates. Das Volumen der Röhre zwischen den Teilstrichen 0° und 100° mufs in Teile von gleichem Inhalte geteilt werden, nicht etwa deshalb, weil wir gleiche, scheinbare Zunahmen des Volumens der Flüssigkeit bei gleicher Temperaturzunahme nach der Normalskala des Wasserstoffthermometers erwarten, sondern aus dem Grunde, dafs lediglich die Teilung der Röhre in Teile gleichen Inhaltes etwas völlig Bestimmtes darstellt, wenn die Flüssigkeit und das Material (Glassorte) der Ther-

mometerhülle gegeben sind, d. h. einen bestimmten Ausgangspunkt, von dem wir einen sicheren Übergang zur Normalskala finden können.

Die Teilung des Abstandes zwischen 0° und 100° in gleiche lineare Teile entspricht nur dann der Einteilung der Röhre in Teile gleichen Inhaltes, wenn der innere Kanal der Röhre vollkommen cylindrisch ist. Diese geometrische Eigenschaft besitzt indes die Röhre niemals mit mathematischer Genauigkeit; es ist daher notwendig, die Röhre zu untersuchen und für jeden Skalenteil des Thermometers die Lage desselben auf einer anderen, fiktiven Skala zu bestimmen, deren Teilstriche gleichen Inhaltsteilen der Röhre entsprechen würden. Das Verfahren, mittels welchem der Kanal der Röhre untersucht wird, nennt man Kalibrierung.

II. Physikalische Eigenschaften der Flüssigkeit und der Hülle, die nicht von äußeren Einwirkungen auf den Apparat abhängen.

1. Die Kapillarität beeinflußt die Angaben des Thermometers, wenn der lichte Durchmesser der Röhre sehr klein ist.

2. Wenn die Flüssigkeit die Wand der Röhre benetzt (Alkohol), so sind die Angaben des Thermometers bei sinkender Temperatur zu niedrig, weil ein Teil der Flüssigkeit an der Wandung der Röhre haften bleibt.

3. Wenn man das Thermometer in ein Medium taucht, dessen Temperatur sich beständig ändert und in gewissen Zeitintervallen bestimmt werden muß, so bleibt in jedem gegebenen Momente die Temperatur des Thermometers hinter der Temperatur des Mediums zurück und liefert infolgedessen nicht richtige Angaben. Der Betrag des Zurückbleibens hängt von dem Wärmeleitungsvermögen der Hülle und der Flüssigkeit, von ihrer Masse und von der Schnelligkeit der Temperaturänderung ab.

4. Der Inhalt des Reservoirs verringert sich stetig, bisweilen in sehr langen Zeiträumen (vielen Jahren), nach der Anfertigung (dem Blasen) der Kugel. Infolgedessen verschieben sich die beiden Fundamentalpunkte (0° und 100°), und dementsprechend ändert sich auch allmählich die Bedeutung aller Skalenteile. Dieses erklärt sich aus den molekularen Umlagerungen, welche im Glase im Laufe großer Zeiträume vor sich gehen, nachdem sich das zum Blasen der Kugel erweichte Glas abgekühlt hat. Es ist daher notwendig, so oft als möglich die wahre Lage der Fixpunkte auf der Thermometerskala zu kontrollieren.

III. Der Einfluß äußerer physikalischer Ursachen auf die Angaben der Thermometer.

Hierher gehören:

1. Der Einfluß der Temperaturänderungen. Jegliche Erwärmung des Thermometers mit darauffolgender Abkühlung ruft eine

zeitweilige „Depression" der Fundamentalpunkte hervor, weil das Reservoir nicht schnell genug dasjenige Volumen annimmt, welches der niedrigeren Temperatur entspricht. Diese Erscheinung erinnert an die elastische Nachwirkung (Bd. I, S. 752) und kann als thermische Nachwirkung bezeichnet werden.

2. Der Einfluſs des äuſseren Druckes auf das Reservoir, welcher die Angaben des Thermometers erhöht. Einen derartigen Druck übt sowohl die Flüssigkeit, in welche das Reservoir des Thermometers getaucht wird, als auch die Luft aus.

3. Der Einfluſs der Schwerkraft auf die Flüssigkeit, welcher einen inneren Druck auf das Reservoir hervorruft, wodurch die Angaben des Thermometers erniedrigt werden.

Die Gröſse der hierdurch hervorgerufenen Fehler hängt von der Länge der flüssigen, druckausübenden Säule und von ihrer Lage ab; er ist am gröſsten bei vertikaler Lage des Thermometers.

IV. Der Einfluſs der Lage des Thermometers im Medium, dessen Temperatur bestimmt werden soll. In vielen Fällen läſst sich nicht das ganze Thermometer in das Medium tauchen, weil es entweder in demselben nicht Platz findet oder wir dann nicht das Ende der flüssigen Säule sehen und ablesen können. Der sogenannte „vorstehende Faden", der sich auſserhalb des zu untersuchenden Mediums befindet, besitzt eine andere Temperatur als das Medium; derselbe ist infolgedessen gewöhnlich zu kurz, wodurch die Notwendigkeit der Einführung einer „Korrektion für den vorstehenden Faden" bedingt wird.

V. Der Einfluſs der Gesetze der Ausdehnung der Flüssigkeit und der Hülle auf die Angaben des Thermometers. Hiervon war schon die Rede auf S. 21, und wir haben gesehen, durch welche Methoden diese Korrektionen erhalten werden. Hat man eine bestimmte Flüssigkeit gewählt, so hängt die Gröſse der Korrektionen für jeden Skalenteil des Thermometers nur noch von der Glassorte, aus dem dieses angefertigt ist, ab.

Wir haben also im ganzen auf zehn Ursachen hingewiesen, welche auf die Angaben der Flüssigkeitsthermometer von Einfluſs sind.

§ 4. Quecksilberthermometer; ihre Herstellung. Die Vorzüge des Quecksilbers vor anderen Flüssigkeiten, mit denen die Thermometer gefüllt werden, sind folgende:

1. Die Reinigung des Quecksilbers läſst sich verhältnismäſsig leicht bewerkstelligen; man kann daher überzeugt sein, daſs verschiedene Thermometer mit völlig gleicher Flüssigkeit gefüllt sind.

2. Das Quecksilber benetzt nicht das Glas; damit schwindet der Einfluſs eines der vorhin angeführten Umstände, dessen Beseitigung

durch Anbringung einer entsprechenden Korrektion äufserst schwierig wäre.

3. Das Quecksilber bleibt innerhalb recht weiter Temperaturgrenzen flüssig.

Die Thermometerröhre mufs sorgfältig ausgewählt werden, da der Kanal derselben so wenig als möglich von der cylindrischen Form abweichen darf. Zur Untersuchung der geometrischen Eigenschaften des Kanales führt man in denselben einen Quecksilberfaden ein, dessen Länge an verschiedenen Stellen der Röhre gemessen wird. Man wählt dann solche Röhren aus, in denen die Länge des Fadens bei Verschiebung des Quecksilbers von einem Ende der Röhre zum anderen sich möglichst wenig verändert.

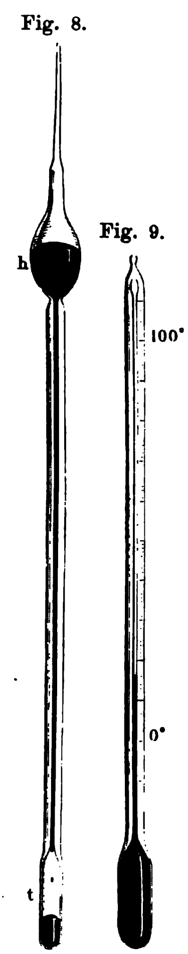


Fig. 8. Fig. 9.

Die Methode der Füllung des Thermometers mit Quecksilber ist aus Fig. 8 ersichtlich; unter abwechselnder Erwärmung und Abkühlung des Reservoirs *t* wird das Quecksilber in dasselbe eingeührt, bis die Luft aus demselben völlig ausgetrieben ist. Darauf giefst man das überschüssige Quecksilber aus dem Gefäfse *h* fort und zieht, durch Erhitzung des Glases unterhalb dieses Gefäfses, die Röhre zu einer dünnen Spitze aus. Nachdem das Thermometer etwas mehr als bis zu der Temperatur, bis zu welcher seine Skala reichen soll, erhitzt worden ist, schmilzt man die Röhre zu; am oberen Ende ist die Kapillare gewöhnlich erweitert, wie aus Fig. 9 ersichtlich ist, welche ein fertiges Thermometer mit direkt auf das Glas aufgetragener Skala darstellt.

Bei der Wahl der Dimensionen des Reservoirs und des Durchmessers des Röhrenkanales kommen folgende Erwägungen in Betracht:

1. Damit das Thermometer kleine Temperaturänderungen anzeigen kann, mufs das Rohr im Verhältnis zum Reservoir klein sein.

2. Bei einer allzudünnen Röhre wird die Fortbewegung des Quecksilbers infolge innerer Reibung behindert.

3. Bei zu grofsem Reservoir verringert sich die Fähigkeit des Thermometers, die Temperatur des Mediums, welches das Thermometer umgiebt, schnell anzunehmen.

4. Bei zu grofsem Reservoir entzieht das Thermometer demjenigen Körper viel Wärme, dessen Temperatur bestimmt werden soll, ein Umstand, welcher bisweilen eine merkliche Erniedrigung dieser Temperatur nach sich ziehen kann.

Je nach der Bestimmung des Thermometers sind die einen oder die anderen Erwägungen hinsichtlich der Wahl der Dimensionen des Reservoirs und der Röhre in Betracht zu ziehen. Bei guten französischen Thermometern beträgt der Rauminhalt des Reservoirs beispielsweise 60 mal mehr als derjenige der Röhre zwischen 0° und 10°; die Dicke der Wandung des Reservoirs beträgt 0,5 bis 0,7 mm, die Länge eines Grades ungefähr 6 mm.

Fig. 10.



Unter der Voraussetzung, dafs sich die Fundamentalpunkte 0° und 100° auf der Thermometerskala zu befinden haben, wollen wir nun die Methoden ihrer anfänglichen Feststellung betrachten, welche gleichzeitig die Methoden bilden, nach denen in der Folge die Neubestimmung der sich stetig ändernden Lage dieser Fundamentalpunkte (S. 33 und 34, II, 4 und III, 1) vorgenommen wird. Zunächst wird jedesmal die Lage 100° bestimmt.

I. Die Bestimmung des Fundamentalpunktes 100° auf der Thermometerskala. 100° ist die Siedetemperatur reinen Wassers bei einem Barometerstande von 760 mm reduziert auf 0°, wobei die Dichtigkeit des Quecksilbers gleich 13,595 93 ist, bezogen auf die Breite von 45°. Zur Reduktion auf andere Breiten dient die Formel:

$$g_{\varphi} : g_{45} = 1 - 0{,}002\,59 \cos 2\varphi.$$

In Fig. 10 ist ein einfacher Kochapparat abgebildet, welcher zur Bestimmung des Fundamentalpunktes 100° dient. Er besteht aus dem kupfernen Gefäfse A, über dem sich die breite Röhre B befindet; diese ist von dem Cylinder C umgeben und überdeckt, reicht aber nicht bis zum oberen Deckel des Cylinders. Die Dämpfe des in A siedenden Wassers steigen in B auf, senken sich dann in den Raum zwischen B und C und entweichen durch die Röhre r nach aufsen. Das Manometer r' dient zur Bestimmung des Überdruckes der Dämpfe.

Das Thermometer wird mit Hülfe eines Pfropfens in die obere Öffnung des Apparates gesetzt, wobei das Reservoir die Oberfläche des Wassers nicht berühren darf; das Ende des Quecksilberfadens darf nur wenig hervorragen. Nach andauerndem Sieden des Wassers wird die Lage des Endes des Quecksilberfadens bezeichnet oder es wird

die Lage des Fundamentalpunktes, falls eine fertige Skala vorliegt, kontrolliert. Nachdem man aus den Angaben des Barometers und des Manometers *m* die Dampfspannung bestimmt hat, entnimmt man aus hierzu besonders berechneten Tabellen die dem Dampfdruck entsprechende Temperatur. Auch hier müssen natürlich die Druckkorrektionen angebracht werden, von denen weiter unten die Rede sein wird.

In den Instituten, welche sich mit der Anfertigung der besten Thermometer beschäftigen, werden kompliziertere Apparate angewandt. In der physikalisch-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg bei Berlin wird z. B. ein Apparat benutzt, bei dem unter anderem der obere Teil des äufseren Cylinders aus Glas angefertigt ist, wodurch die Ablesung in dem Momente, wo sich das ganze Thermometer in Wasserdampf befindet, ermöglicht wird. Die Korrektion für den vorstehenden Quecksilberfaden, welche, wie wir sehen werden, immer etwas unsicher ist, fällt also hier fort. Die Dämpfe entwickeln sich in einem besonderen Kocher, aus dem sie in den Apparat, welcher das Wasser enthält, geleitet werden. Aufserdem sind besondere Mafsregeln getroffen, um den Überdruck der Dämpfe möglichst genau zu bestimmen. Sämtliche Einzelheiten der Anfertigung der „Normalthermometer" in Charlottenburg sind von Pernet, Jäger und Gumlich genau beschrieben worden.

Von grofsem Interesse ist der Apparat, den P. Chappuis für das internationale Bureau für Mafse und Gewichte in Paris konstruiert hat. Derselbe ist in den Fig. 11, 12 und 13 (a. f. S.) dargestellt und zwar giebt Fig. 11 die äufsere Form, Fig. 12 den Vertikaldurchschnitt des oberen Teiles des Cylinders *A* und Fig. 13 den Horizontaldurchschnitt der Röhre *B*. Der Apparat besteht aus dem Kessel *C*, in welchem das Wasser zum Sieden gebracht wird. Die Dämpfe gelangen durch die Röhre *D* in das Lager M_1 (Fig. 11 und 13), welches die Form eines Würfels hat und durch die Röhre *B* mit einem ebensolchen Lager M_2 verbunden ist. Die durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilte Röhre *B* ist zwischen den unbeweglichen Lagern, wie aus Fig. 13 deutlich zu ersehen ist, um ihre Achse drehbar. Mit der Röhre *B* ist der Teil *A*, welcher, wie Fig. 12 zeigt, aus einem doppelwandigen Cylinder besteht, verbunden. Der innere Raum ist mit M_1, der äufsere mit M_2 in Verbindung (Fig. 13). Das Lager M_2 ist mit der inneren Röhre des Kühlers *E* verbunden, durch dessen äufsere Hülle das kalte Wasser durchströmt. Der verdichtete Dampf wird durch die Röhre *K* zum Boden des Kessels *C* geleitet.

Das zu prüfende Thermometer ist im oberen Teil des Cylinders *A* an einem Häkchen aufgehängt und geht durch die Röhre, welche in die Öffnung des Cylinderdeckels eingefügt ist, und durch den richtenden Teil *P* (Fig. 12) hindurch.

Die Ablesung erfolgt mittels des kleinen Fernrohres *L*.

Der Apparat kann in zwei Lagen benutzt werden: die eine ist in der Zeichnung dargestellt; die andere Lage erhält man, wenn man den Cylinder *A* und die Röhre *B* um die Achse der letzteren um 90° dreht. Hierdurch kommt der Cylinder *A* in horizontale Lage und stützt sich auf das gabelförmige Gestell *N*. Auf diese Weise umgeht man die Notwendigkeit, eine Korrektion für den inneren Druck des Queck-

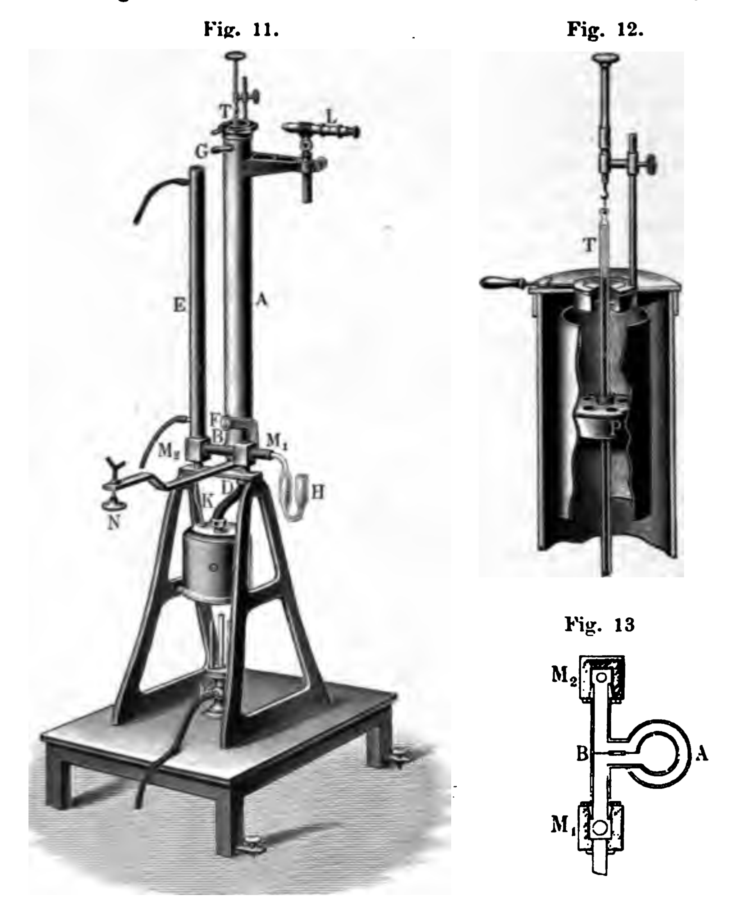


Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13

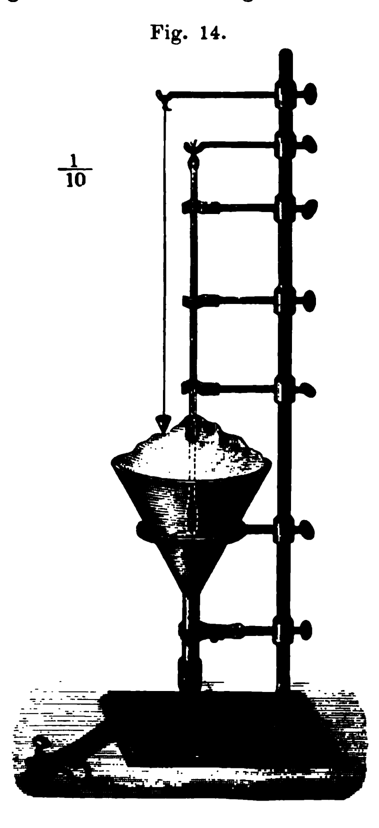
silberfadens anzubringen. Das Manometer *H* dient zur Feststellung des Überdruckes der Dämpfe in M_1.

Der Dampf gelangt durch die Röhre *D* in M_1 und durch *B* (Fig. 13) in die innere Röhre des Cylinders *A*; weiterhin geht er durch die Öffnungen in *P* hindurch, senkt sich längs der äufseren Umhüllung des Cylinders *A*, gelangt dann durch *B* (Fig. 13) nach M_2 und verdichtet sich endlich in *E* zu Flüssigkeit. Dieser Apparat dient, wie gesagt,

auch zu speziellen Verifikationen der Lage des oberen Fundamentalpunktes bei fertigen Thermometern.

II. Die Bestimmung des Fundamentalpunktes 0° auf der Thermometerskala. Die Lage des unteren Fundamentalpunktes wird dadurch bestimmt, dafs man das Thermometer in schmelzendes Eis taucht. Das sorgfältige Studium der Erscheinung der thermischen Nachwirkung führte zu folgender Regel: Die Bestimmung des Fundamentalpunktes 0° mufs gleich nach der Bestimmung des Fundamentalpunktes 100° vorgenommen werden; das aus den Dämpfen siedenden Wassers herausgenommene Thermometer mufs in schmelzendes Eis getaucht werden, sobald es sich ungefähr bis 50° abgekühlt hat.

Fig. 14.



In Fig. 14 ist ein einfacher Apparat, welcher zur Bestimmung des unteren Fundamentalpunktes dient, abgebildet. Er besteht aus einem gläsernen Gefäfs mit Ablaufvorrichtung, welches mit Schnee oder mit geschabtem Eise gefüllt wird. Dieser mufs mit Wasser begossen werden, damit zwischen den Eisstücken keine Luft bleibe. Das überschüssige und das beim Schmelzen des Eises sich bildende Wasser fliefst durch die Seitenröhre im unteren Teile des Gefäfses ab.

In der Reichsanstalt zu Charlottenburg wird ein aus zwei Glasglocken bestehender Apparat benutzt, von denen die eine in die andere, mit den Öffnungen nach oben, gestellt ist. Beide Gefäfse sind mit Röhren versehen, durch die das Wasser herausfliefst. Das innere Gefäfs und der Zwischenraum zwischen diesem und dem äufseren werden mit gehacktem Eise gefüllt. Der Apparat im internationalen Bureau für Mafse und Gewichte ist von ähnlicher Konstruktion, nur der Zwischenraum zwischen den zwei Gefäfsen ist bei ihm sehr eng und in diesem Zwischenraum befindet sich eine Luftschicht.

Das Eis mufs möglichst rein sein und darf keine Spur von Salz enthalten.

§ 5. Kalibrierung der Thermometer. Um zu prüfen, ob ein zur Anfertigung eines Thermometers ausgesuchtes Rohr möglichst cylindrisch ist, bewegt man in demselben einen Quecksilberfaden von etwa 70 mm Länge hin und her und mifst seine Länge an verschiedenen Stellen des Rohres. Zu den besten Thermometern nimmt man solche Röhren, in denen sich diese Länge des Quecksilberfadens nicht mehr als um 1 mm ändert.

Die endgültige Kalibrierung (S. 33) wird an fertigen Thermometern vorgenommen. Die Kalibrierung der Röhre vor Fertigstellung des Ther-

Fig. 15.



mometers, sowie die Auftragung einer korrigierten Skala bietet gar keine Vorteile und ist jetzt ganz fallen gelassen worden. Thermometer mit Milchglasskala lassen sich schwer kalibrieren. Dasselbe gilt von Thermometern, die an ihrem Ende eine kleine Erweiterung (Fig. 9, S. 35) aufweisen und keine Spuren von Luft enthalten, denn bei völligem Fehlen der letzteren ist es unmöglich, den Quecksilberfaden abzutrennen.

In Fig. 15 ist ein Apparat abgebildet, welcher in Charlottenburg zur Kalibrierung dient. Die untere Platte ist um die Horizontalachse drehbar und kann um jeden beliebigen Winkel zum Horizont mittels einer Klemmschraube geneigt werden. Zwei Mikroskope sind längs eines Schlittens verschiebbar. Das zu untersuchende Thermometer wird auf zwei Halter gelegt, welche gehoben und gesenkt werden können und die an einem Stabe befestigt sind; dieser Stab läfst sich auf der Oberfläche der Grundplatte ein wenig verschieben und drehen. Auf diese Weise kann die Achse des Thermometers zu dem Schlitten parallel eingestellt werden, wobei der Horizontalfaden des Okularmikrometers des Mikroskopes mit der Achse der Röhre zusammenfallen mufs; alle Teilstriche der letzteren müssen gleich deutlich zu sehen sein, wenn das Mikroskop einmal auf eines derselben eingestellt ist.

Es giebt eine ganze Reihe verschiedener Kalibrierungsmethoden der Thermometerröhre, welche wir indes hier nicht genau beschreiben können; wir beschränken uns auf die Anführung einiger der einfachsten Methoden, welche übrigens nicht sehr genaue Resultate liefern können. Genaueres darüber findet man in speziellen Abhandlungen über Laboratoriumsarbeiten, sowie in den am Ende dieses Kapitels in der Litteraturübersicht zitierten Schriften. Einfache Methoden der Kalibrierung sind von Gay-Lussac, Rudberg, Hallström und Bessel vorgeschlagen worden. Die genaueste Methode von Bessel ist von Oettingen ausgearbeitet worden; wichtige Arbeiten in betreff der Kalibrierung sind ferner von Thiesen, Mareck und Broch ausgeführt worden. Wir beschränken uns auf die Betrachtung von zwei Methoden von Gay-Lussac.

I. Erste Methode von Gay-Lussac. Es genügt hier, auf die Grundidee dieser Methode hinzuweisen, da sie nur eine allgemeine Vorstellung von den geometrischen Eigenschaften des Kapillarrohres geben kann. Wir trennen einen Quecksilberfaden von einigen Centimetern Länge ab (die Methode, wie diese Trennung vorgenommen wird, beschreiben wir nicht weiter) und lassen ihn in der Röhre sich derart hin und her bewegen, dafs das eine seiner Enden bei jeder neuen Lage die Stelle einnimmt, an der sich vorher das andere Ende befand. Auf diese Weise wird die ganze Röhre in Teile gleichen Inhaltes, aber von ungleicher Länge, geteilt. Teilen wir nun jede dieser Längen in eine bestimmte Zahl gleicher Teile, so erhalten wir eine Skala, deren Teilungen ungefähr gleichen inneren Volumen entsprechen. Dieser einfachsten Methode bediente sich z. B. Regnault zur Anfertigung seiner Thermometer.

II. Zweite Methode von Gay-Lussac. Wir wollen zunächst die Aufgabe genauer formulieren, welche wir zu lösen haben. Nehmen wir an, dafs bei einem gegebenen Thermometer der Eispunkt und der Siedepunkt bestimmt seien und dafs der erste beim Skalenteilstrich α_0, der zweite beim Teilstrich $100 + \alpha_{100}$ zu liegen käme. Die ideale Skala, deren Teilung wir suchen, beginnt bei dem Teilstriche α_0 und endet beim Teilstriche $100 + \alpha_{100}$ der Thermometerskala und hat demgemäfs die Länge von $100 + \alpha_{100} - \alpha_0$ Teilstrichen dieser Skala. Das Volumen der Röhre, welches der idealen Skala entspricht, denken wir uns in 100 gleiche Teile geteilt; die ihnen entsprechenden 99 Teilstriche, die zwischen den Teilstrichen α_0 und $100 + \alpha_{100}$ der Thermometerskala liegen, bilden dann zusammen mit diesen beiden Endteilstrichen die gesuchte ideale Skala. Es sei N eine von den Zahlen 1, 2, 3, 4 . . . 99. Mit (N) bezeichnen wir die Lage des Nten Striches der idealen Skala auf der Thermometerskala. In diesem Falle ist überhaupt

$$(N) = N + \alpha_N \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Die Aufgabe besteht also in der Bestimmung der Gröfsen α_N.

Die Gröfsen $-\alpha_N$ werden Korrektionen genannt; es sind dies diejenigen Gröfsen, welche zu den an der Thermometerskala beobachteten Temperaturen hinzuzufügen sind, um die Temperaturen nach der idealen Skala zu erhalten. Setzen wir den Fall, dafs der 30ste Teilstrich der idealen Skala mit dem Teilstrich 30,12 der Thermometerskala zusammenfällt, dann ist $\alpha_{30} = + 0{,}12$; folglich ist die Korrektion $= - 0{,}12$ und die beobachtete Temperatur von 30° in Wirklichkeit $= 30 + (-0{,}12) = 29{,}88°$. Wenn der 70ste Teilstrich der idealen Skala mit dem Teilstriche 69,91 der Thermometerskala zusammenfällt, so ist $\alpha_{70} = - 0{,}09$; die Korrektion ist demgemäfs $= + 0{,}09$, und die beobachtete Temperatur von 70° ist durch die Zahl $70 + 0{,}09 = 70{,}09°$ zu ersetzen.

Die Methode von Gay-Lussac, welche übrigens schon früher von Hennert vorgeschlagen wurde, besteht in Folgendem. Man trennt einen Quecksilberfaden ab, dessen Länge wenig von der Länge von n Skalenteilen abweicht, wo n eine ganze Zahl bedeutet, die $k$mal in 100 enthalten ist, so dafs

$$kn = 100 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (13)$$

ist.

Bringen wir nun den Faden der Reihe nach in k Lagen, bei denen das untere (näher zu 0° befindliche) Ende sich bei den Skalenteilen 0, n, $2n$, $3n$ ..., $(k-2)n$, $(k-1)n$, das obere aber in der Nähe der Skalenteile n, $2n$, $3n$, $4n$ ..., $(k-1)n$, kn $(= 100)$ befinden solle, und nehmen wir ferner an, die genauen Lagen des oberen Endes seien die Skalenteile $n + \delta_1$, $2n + \delta_2$, $3n + \delta_3$ ..., $(k-1)n + \delta_{k-1}$, $100 + \delta_k$. Von den Gröfsen δ wollen wir eine beliebige mit δ_i bezeichnen; diese Gröfse kann positiv oder negativ sein. Nehmen wir an, dafs sämtliche gesuchte α_N kleine Gröfsen seien und dafs sich die Länge des Fadens gar nicht ändere, wenn man ihn um die Gröfse α_N verschiebt, d. h. wenn der Anfang desselben nicht auf die Skalenteile 0, n, $2n$ u. s. w., sondern auf die Skalenteile α_0, $(n) = n + \alpha_n$, $(2n) = 2n + \alpha_{2n}$, $(3n) = 3n + \alpha_{3n}$ u. s. w., mit anderen Worten, auf den 0ten, $n$ten, $2n$ten u. s. w. Teilstrich der gesuchten idealen Skala eingestellt wird.

Aus der Methode, mittels derer die Gröfsen δ_i gewonnen werden, geht schon hervor, dafs das $k$fache Volumen des Quecksilberfadens $100 + \Sigma\delta_i$ Teilstriche der Thermometerskala ausfüllt; 100 Teilstriche dieser Skala (von 0 bis 100) sind aber gleich $100 + \alpha_0 - \alpha_{100}$ Teilstrichen der gesuchten Skala, und demgemäfs erfüllt das $k$fache Volumen des Quecksilberfadens $100 + \alpha_0 - \alpha_{100} + \Sigma\delta_i$ Teilstriche gleichen Inhalts dieser gesuchten Skala. Hieraus folgt, dafs das Volumen des Fadens gleich dem Inhalt von

$$\frac{100 + \alpha_0 - \alpha_{100} + \Sigma \delta_i}{k}$$

Teilstrichen der gesuchten Skala ist. Der Kürze wegen führen wir die Bezeichnung

$$\frac{\alpha_0 - \alpha_{100} + \Sigma \delta_i}{k} = \beta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

ein.

Ziehen wir (13) in Betracht, so ergiebt sich, dafs das Volumen des Quecksilberfadens gleich ist dem Inhalt von

$$n + \beta$$

Skalenteilen der gesuchten Skala. Wenn β klein ist, so kann man β Teile für beide Skalen als gleiche erachten, woraus folgt, dafs die Länge des Quecksilberfadens, in allen seinen Lagen um β Skalenteile verkürzt (korrigiert), der Länge von n Skalenteilen der gesuchten Skala gleich ist. Dieses gewährt die Möglichkeit, die Lage der Teilstriche (n), $(2n)$, $(3n)$ u. s. w. der gesuchten Skala zu bestimmen, für die der Anfang, d. h. $(0) = \alpha_0$ und das Ende $(kn) = (100) = 100 + \alpha_{100}$ ist.

Wie schon vorhin bemerkt, setzen wir voraus, dafs die Länge $n + \delta_1$ des Fadens in seiner ersten Lage sich nicht ändert, wenn wir den Anfang desselben von 0 der Thermometerskala nach 0 der gesuchten Skala, d. h. zum Teilstrich α_0, verschieben. Das Ende des Fadens fällt dann mit dem Teilstrich $\alpha_0 + n + \delta_1$, das Ende der korrigierten Länge des Fadens aber mit dem Teilstrich $\alpha_0 + n + \delta_1 - \beta$ zusammen. Auf Grund des vorhin Gesagten mufs sich hier auch der n^{te} Teilstrich der gesuchten Skala befinden.

Demgemäfs ist

und folglich

$$\left.\begin{aligned} (n) &= n + \alpha_0 - \beta + \delta_1 \\ \alpha_n &= \alpha_0 - \beta + \delta_1 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

was auch die Korrektion $-\alpha_n$ für den Übergang von den beobachteten n^0 zu den korrigierten $n^0 - \alpha_n$ ergiebt.

Die Länge $n + \delta_2$ des Fadens ändert sich nicht, wenn wir den Anfang zum $n$ten Teilstriche der gesuchten Skala verschieben, d. h. zum (n)ten Teilstriche der gegebenen Skala. Das Ende der korrigierten Länge fällt dann mit dem Teilstriche $(n) + n + \delta_2 - \beta$ zusammen, mit dem sich auch der $2n$te Teilstrich der gesuchten Skala decken mufs. Es ist also $(2n) = (n) + n + \delta_2 - \beta$; setzt man hier (n) aus (15) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} (2n) &= 2n + \alpha_0 - 2\beta + \delta_1 + \delta_2 \\ \alpha_{2n} &= \alpha_0 - 2\beta + \delta_1 + \delta_2 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (16)$$

Das Ende der korrigierten Länge des Quecksilberfadens, dessen

Anfang sich beim Teilstriche $(2n)$ befindet, kommt also auf den strich $(2n) + n + \delta_3 - \beta$ zu liegen, mit dem der $3n$te Teils der gesuchten Skala zusammenfallen mufs. Folglich ist $(3n) =$ $+ n + \delta_3 - \beta$. Setzt man (16) ein, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} (3n) &= 3n + \alpha_0 - 3\beta + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \\ \alpha_{3n} &= \alpha_0 - 3\beta + \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \end{aligned}\right\} \; . \; .$$

Es ist leicht ersichtlich, wie man weiter zu verfahren hat. Neh wir an, dafs p eine ganze Zahl sei, so erhalten wir als allgeme Ausdruck für die Lage des pnten Teilstriches der gesuchten Skala für die Gröfse α_{pn}:

$$\left.\begin{aligned} (pn) &= pn + \alpha_0 - p\beta + \sum_1^p \delta_i \\ \alpha_{pn} &= \alpha_0 - p\beta + \sum_1^p \delta_i \end{aligned}\right\} \; . \; . \; . \; .$$

Auf diese Weise ist die **Korrektion** $-\alpha_{pn}$ für die Teilstricl $2n$, $3n$ u. s. w. gefunden. Setzten wir in (18) $p = k$, so erhalten

$$(kn) = kn + \alpha_0 - k\beta + \Sigma\delta_i,$$

wo $\Sigma\delta_i$ ohne Zeichen bedeutet, dafs die Summe aller δ_i genon wird, kn ist aber $= 100$, s. (13); setzen wir noch β, s. (14), ein erhalten wir

$$(100) = 100 + \alpha_{100},$$

wie dieses auch sein mufs. Bezeichnet man die **Korrektion** für Teilstrich pn der Thermometerskala mit γ_{pn}, so ergiebt (18)

$$\gamma_{pn} = p\beta - \alpha_0 - \sum_1^p \delta_i \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (1$$

Wenn das Thermometer pn^0 zeigt, so ist die Temperatur $pn +$ anzuschreiben.

Wir wollen hier nicht weiter auf die Einzelheiten der mehrfa Kalibrierung mit Hülfe mehrerer Quecksilberfäden von verschie Länge (mit variablem k) oder mit nur einem Quecksilberfaden, v die eine Kalibrierung, wie schon erwähnt, mit 0, die andere z. B 5°, 10° u. s. w. begonnen wird, eingehen.

Wenn die Gröfse α_N, s. (12), S. 42, für eine Reihe verschie N gefunden ist, so können diese Gröfsen für die zwischenliege Teilstriche nach der graphischen Methode bestimmt werden. diesem Zweck trägt man die Koordinatenachsen auf einen Bogen drierten Papiers auf. Auf die Abscissenachse werden die Teilst N der Thermometerskala aufgetragen; auf die Ordinatenachse — Gröfsen α_N, und zwar der Bequemlichkeit wegen in einem gegen Mafsstab der Teilstriche N verzehnfachten Mafsstabe.

Vereinigt man die auf diese Weise erhaltenen Punkte durch eine glatte Kurve, so können wir annehmen, dafs die Ordinaten derselben die Gröfsen α_N für alle Teilstriche der Thermometerskala angeben.

Im § 3 gaben wir eine Übersicht derjenigen zehn Umstände, welche auf die Angaben der Flüssigkeitsthermometer von Einflufs sind und die Anwendung entsprechender Korrektionen notwendig machen. Auf S. 35 haben wir gezeigt, dafs einer dieser Umstände, nämlich die Benetzung der Röhrenwandung durch die Flüssigkeit, bei den Quecksilberthermometern keine Rolle spielt. Von den übrigen neun Korrektionen haben wir bisher die Korrektur für das Kaliber der Röhre besprochen. Wir wollen nun die übrigen Korrektionen einer flüchtigen Betrachtung unterziehen.

§ 6. Einflufs der Eigenschaften des Glases und des Quecksilbers, sowie äufserer physikalischer Ursachen auf die Angaben der Quecksilberthermometer.

I. Die Kapillarität verursacht eine Verzögerung der Angaben des Thermometers und stellt der Empfindlichkeit desselben gewisse Grenzen, da sie nicht gestattet, Röhren mit äufserst dünnem Kanal zu verwenden. Die Gröfse des Oberflächendruckes ist nicht in allen Teilen der Röhre, d. h. bei verschiedenen Temperaturen, gleich, da die Breite der Röhre nicht überall gleich ist; sie ist ferner davon abhängig, ob das Quecksilber steigt oder fällt, denn hiervon hängt die Form des Meniskus und die Gröfse des Randwinkels ab (Bd. I, S. 585). Mit dem Oberflächendruck ändert sich das Volumen des Reservoirs. Die geringste Verunreinigung des Quecksilbers ruft ein sehr merkbares Nachbleiben der Thermometerangaben hervor. Guillaume rät, vor Fertigstellung des Thermometers die Röhre mit kochendem Wasser zu waschen; hierdurch wird die innere Schicht des Glases entfernt, welche in dem Wasser, das die Wandung des Kanals infolge der Hygroskopie des Glases bedeckt, fast aufgelöst ist.

II. Das Zurückbleiben der Angaben des Thermometers, welches in ein Medium von beständig wechselnder Temperatur getaucht ist. Es sei T die veränderliche Temperatur des Mediums, t die beobachtete Temperatur, die wir als bekannte, wenn auch nur graphisch konstruierte Funktion der Zeit τ ansehen können. Wir haben dann die Formel

$$T = t + \frac{1}{c}\frac{dt}{d\tau} \quad \cdots \cdots \quad (19)$$

wo c eine Konstante ist, welche von den Eigenschaften des Thermometerreservoirs abhängt. Sie wird bestimmt, indem man die Temperatur t des in ein Medium von konstanter Temperatur T_1 getauchten Thermometers beobachtet. Wenn t_0 der Anfangswert von t ist, so erhalten wir

$$t = T_1 + (t_0 - T_1)e^{-c\tau},$$

woraus

$$c = \frac{1}{\tau} lg \frac{t_0 - T_1}{t - T_1}$$

nach den Beobachtungen bestimmt wird. Nach Thiesen schwank $1:c$ zwischen 7 und 30 Sek. für verschiedene Thermometer.

Die mathematische Theorie bezüglich der Angaben eines starke Temperaturschwankungen ausgesetzten Thermometers hat Hergesel entwickelt, indem er sich auf die Gleichungen der Theorie des Wärme leitungsvermögens (s. unten) stützte.

III. Die Verschiebung der Fundamentalpunkte. In de Übersicht auf S. 33 und 34 haben wir auf zwei Ursachen hingewiese welche eine Verschiebung der Fundamentalpunkte bewirken: 1. di progressive, ununterbrochene Hebung des Nullpunktes, welche bis weilen viele Jahre nach Herstellung des Thermometers fortdauert, un 2. die zeitweilige Depression des Nullpunktes, welche bei jeder E wärmung eintritt, worauf dann eine allmähliche Rückkehr des Nul punktes in seine frühere Lage erfolgt. Indes wirkt offenbar in beide Fällen eine und dieselbe Ursache, deren Wirkung wir auf S. 34 a thermische Nachwirkung bezeichnet haben. Die Herstellung eine Thermometers ist mit der Erhitzung des Glases bis zum Weichwerde verknüpft, die als Ursache einer verhältnismäfsig sehr grofsen Depressio des Nullpunktes anzusehen ist, welcher letztere sich darauf wiede stetig hebt. Starke Abkühlung ruft eine negative Depression, d. l eine zeitweilige Hebung des Nullpunktes hervor. Überhaupt läfst sic sagen, dafs jede Temperaturänderung zunächst eine rasche, späterhi aber eine langsame und andauernde Volumenänderung des Thermo meterreservoirs bewirkt. So erhält man bei der Abkühlung anfänglic ein zu grofses Volumen des Reservoirs, demzufolge das Ende de Quecksilberfadens sich bei 0° als zu niedrig erweist.

Die Depression der Fundamentalpunkte ist in der Reichsanstalt i Charlottenburg und in dem internationalen Bureau für Mafse und Ge wichte bei Paris sehr sorgfältig untersucht worden. Wir wollen i Kürze auf einige Resultate hinweisen.

1. Die Depression schwindet um so schneller, je höher die Tempe ratur war, welche das Thermometer vor dem Eintauchen in schmel zendes Eis besafs. Dies ist der Grund, weshalb man bei der Bestim mung der Fundamentalpunkte das Thermometer möglichst schnell au den Dämpfen siedenden Wassers in schmelzendes Eis bringen muf

2. Die Änderung der Fundamentalpunkte wird in erheblicher Grade verringert, wenn man ein fertiges Thermometer andauernde Erwärmen und Abkühlen (einige Wochen hindurch) in Schwefel Quecksilber- oder sogar in Kadmiumdämpfen aussetzt. Auf den s

behandelten französischen Thermometern findet sich die Aufschrift „recuit“.

3. Die Gröſse der progressiven Änderung, sowie der zeitweiligen Depressionen hängt in hohem Grade von der Glassorte ab. Sogenanntes Krystallglas und bleihaltiges Glas, desgleichen solche Glassorten, welche gleichzeitig K und Na enthalten, sind ungeeignet. Besondere Vorzüge bieten schwer schmelzbare Glassorten: französisches Glas (verre dur) und einige Sorten des Jenaer Glases, besonders Nr. 59^{III} und Nr. 16^{III}.

4. Es unterliegt keinem Zweifel, daſs jeder Temperatur t eine besondere Lage der Fundamentalpunkte, bezw. eine besondere Depression η_t des Nullpunktes entspricht. Hieraus entspringt die Notwendigkeit, eine Korrektion für die Depression des Nullpunktes bei jeder Ablesung des Thermometers einzuführen. Nur durch die Anbringung dieser Korrektion erhalten wir übereinstimmende Resultate, wenn wir gleichzeitig Temperaturen mit Thermometern messen, die hinsichtlich der Bestandteile des Glases und der Gröſse der Depression ganz verschieden sind. Guillaume hat eine Tabelle der Nullpunktdepressionen für verschiedene t, und zwar für Thermometer aus verre dur zusammengestellt; die Depression erreicht fast 0,1° bei $t = 100°$. Thiesen, Böttcher u. a. haben empirische Formeln entwickelt, beispielsweise von der Form $\eta_t = at + bt^2$; für Jenaer Glas Nr. 16^{III} findet Böttcher $\eta_t = 0{,}00071\,t + 0{,}00008\,t^2$.

Einen wesentlichen Schritt vorwärts machte Schott (in Jena) im Jahre 1897; er konstruierte ein Thermometer mit einem Glasreservoir, dessen thermische Nachwirkung gering ist (Glas 16^{III}), innerhalb des Reservoirs ist ein kleines Stäbchen aus Glas (Nr. 335^{III}) angeschmolzen, welches eine groſse thermische Nachwirkung besitzt. Die beiden Einwirkungen auf den Fixpunkt kompensieren sich, und eine Erhitzung bis zu 300° bewirkt in diesen Thermometern, wie die Untersuchungen von Hoffmann gezeigt haben, keinerlei merkbare Depression.

Mit der Frage der Verschiebung und Bestimmung der Fundamentalpunkte hat sich besonders ausführlich Marchis beschäftigt (1898 — 1901). Er stützte sich dabei auf seine sehr eingehenden theoretischen und experimentellen Untersuchungen über die Einwirkung abwechselnder Erwärmung und Abkühlung auf das Volumen einer gegebenen Glasmasse. Wir müssen uns mit der Angabe der betreffenden Litteratur begnügen.

IV. Der Einfluſs des Druckes auf die Angaben der Quecksilberthermometer. Der äuſsere Druck, welcher gewöhnlich aus dem Druck der Atmosphäre und (falls die Temperatur einer Flüssigkeit gemessen wird) dem Drucke der über dem Reservoir des Thermometers befindlichen Flüssigkeitssäule besteht, erhöht die Angaben des Thermometers. Die Erhöhung β_e, welche durch einen Barometerdruck

von 1 mm (0° und 45° Breite) bewirkt wird, nennt man den äufsere Druckkoeffizienten.

Der innere Druck wird durch den Quecksilberfaden hervorgerufe und hängt von der Länge, Temperatur und der Neigung desselbe gegen den Horizont ab; dieser Druck bewirkt eine Erniedrigun der Thermometerangaben. Die Erniedrigung β_i, welche, wie obe durch einen Druck von 1 mm hervorgerufen wird, nennt man de inneren Druckkoeffizienten.

Der äufsere Druck P, der von dem Normaldruck von 760 mm al weicht, verlangt die Einführung der Korrektion $\gamma_e = -\beta_e\,(P - 760$

Wenn die Länge des Quecksilberfadens, von der Mitte des Resei voirs gerechnet, bei der zu messenden Temperatur t^0 gleich l_t, di Dichte des Quecksilbers δ bei t^0 und δ_0 bei 0°, die Neigung des The mometers gegen den Horizont α ist, so mufs die Korrektion

$$\gamma_i = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} \sin\alpha$$

eingeführt werden. Die ganze Korrektion γ für den Druck beträ

$$\gamma = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} \sin\alpha - \beta_e\,(P - 760) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2$$

Diese Korrektion wird gröfser, wenn sich im Thermometer Spure von Gas befinden, welches beim Steigen der Temperatur komprimiert wir

Der Koeffizient β_e wird mit Hülfe besonderer Apparate bestimm bei denen das Thermometer in Glycerin innerhalb eines vertikale Cylinders aufgehängt ist, welcher abwechselnd mit der äufseren Lu und mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt wird. Die Gröf β_e schwankt bei verschiedenen Thermometern zwischen 0,0001° ur 0,0004°.

Für das Normalthermometer Nr. VII in Charlottenburg ist / = 0,001 522°; für die Thermometer aus verre dur ist β_e = 0,000 1207

Der Koeffizient β_i ist etwas gröfser als β_e, da zu der Ausdehnun des Reservoirs noch die Kompression des Quecksilberfadens hinz kommt. Man kann angenähert annehmen, dafs

$$\beta_i = \beta_e + 0{,}000\,015\,4.$$

Die direkte Bestimmung von β_i erfolgt durch Beobachtungen a Thermometer bei 100° in vertikaler und horizontaler Lage, wozu auc der in Fig. 11, S. 38 dargestellte Apparat dienen kann. In Charlotte burg ist ein spezieller Apparat zur Bestimmung von β_i konstruie worden. Für das oben erwähnte Thermometer Nr. VII ergab sic β_i = 0,000 162 1; die Beziehung zwischen β_e und β_i erwies sich a die gleiche, welche man erhält, wenn die Kompression des Quecksilbe in Betracht gezogen wird.

§ 7. Korrektion für den hervorstehenden Quecksilberfaden. Nicht immer läfst sich das ganze Thermometer in das Medium einführen, dessen Temperatur T gemessen werden soll. In diesem Falle ist die Temperatur des hervorstehenden Quecksilberfadens nicht mehr $= T$ und die Länge desselben daher eine andere, als in dem Falle, wo sich das ganze Thermometer in dem gegebenen Medium befindet. Hier ist die Einführung einer Korrektion erforderlich, welche mit der Differenz zwischen der Temperatur T und der Temperatur ϑ der äufseren Luft und mit der Länge des hervorstehenden Fadens oder mit der Zahl n der auf demselben aufgetragenen Grade wächst. Bezeichnen wir den Koeffizienten der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase mit α, die mittlere Temperatur des hervorstehenden Fadens mit τ und die Temperatur, welche das Thermometer zeigt, mit t, so ist offenbar die gesuchte Gröfse

$$T = t + \sigma = t + n\alpha\,(T - \tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Wenn der Wert von $T - \tau$ grofs ist, so kann man im letzten Gliede t statt T schreiben, d. h.

$$T = t + n\alpha\,(t - \tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21, a)$$

setzen. Die Formel (21) giebt den genaueren Ausdruck

$$T = \frac{t - n\alpha\tau}{1 - n\alpha}.$$

Die Korrektion σ kann recht grofs sein; setzt man $\alpha = 0{,}000\,155$, so haben wir folgende Zahlen für σ:

$t - \tau$	$n = 10$	$n = 50$	$n = 100$
10°	0,016°	0,078°	0,155°
50°	0,078°	0,388°	0,755°
100°	0,155°	0,755°	1,550°
150°	0,233°	1,163°	2,325°

Leider hat man keine Methode zur genauen Bestimmung der mittleren Temperatur τ des hervorstehenden Fadens. Man stellt bisweilen neben diesen Quecksilberfaden ein anderes Thermometer in der Weise, dafs das Reservoir desselben auf die Mitte der Länge des Fadens kommt und nimmt dann die von diesem Thermometer angegebene Temperatur als τ an. Holtzmann meint, dafs man, bei der soeben erwähnten Bestimmungsmethode von τ, in (21) bezw. (21, a) für α einen kleineren Wert $\alpha = 0{,}000\,135$ annehmen müsse. Wüllner hat eine genauere Formel für σ gegeben; die Ableitung derselben basiert auf den Gesetzen der statischen Verteilung der Temperatur in Cylindern

(Stäben), welche von einem Ende aus erwärmt werden; sie hat folgende Form:

$$\tau = \vartheta + \frac{N(t - \tau)}{0{,}6755\, n \sqrt{\frac{p}{q}}},$$

wo ϑ die Temperatur der umgebenden Luft, N die Zahl der Skalenteile pro Längeneinheit, p der Umfang, q der Querschnitt der Thermometerröhre ist.

Eine verhältnismäfsig einfache Methode ist folgende: statt (21, a) benutzt man die Formel

$$T = t + 0{,}000\,156\,(n - \beta)\,(t - \vartheta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

wo β eine konstante Zahl ist; diese wird empirisch bestimmt, indem man die Temperaturen T und t des Thermometers, das zuerst ganz in das gegebene Medium gesetzt wird, später aber einen hervorstehenden Faden von einer Länge von n Skalenteilen hat, vergleicht.

Guillaume hat eine sehr scharfsinnige Methode für die Einführung der Korrektion vorgeschlagen; wir wollen indes auf eine nähere Betrachtung derselben hier nicht eingehen und nur bemerken, dafs sie durch Mahlke vervollkommnet worden ist.

Sämtliche erwähnte Methoden können keine genauen Werte für die gesuchte Korrektion σ liefern; bei genauen Messungen mufs man daher den hervorstehenden Faden zu vermeiden suchen, indem man z. B. das Quecksilberthermometer durch ein Thermoelement ersetzt oder, wo dies angeht, Thermometer mit verkürzter Skala benutzt (s. weiter unten).

§ 8. Vergleichung der Quecksilberthermometer untereinander und mit dem normalen Wasserstoffthermometer. Auf S. 19 haben wir schon darauf hingewiesen, dafs jedes Thermometer, das auf Beobachtungen einer gewissen physikalischen Gröfse S basiert, seine entsprechende spezifische Temperaturskala hat, und dafs alle diese Skalen, im allgemeinen, nur bei den beiden Fundamentalpunkten 0^0 und 100^0 untereinander und mit der Normalskala des Wasserstoffthermometers zusammenfallen. Um von der Angabe t eines gegebenen Thermometers zur Angabe T des Wasserstoffthermometers überzugehen, ist zu t eine gewisse Korrektion η, s. (6) S. 20, hinzuzufügen, wo

$$\eta = T - t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

ist.

Wir haben auf S. 34 in der Reihe von Umständen, welche die Angaben der Flüssigkeitsthermometer beeinflussen, unter Nr. V nochmals auf die Notwendigkeit der Einführung dieser Korrektion hingewiesen. Schliefslich haben wir auf S. 40, bei der Erklärung der Bedeutung der Kalibrierung der Thermometerröhre dargelegt, dafs die

Kaliberkorrektion die Möglichkeit gewährt, die Skala mit gleich langen Graden auf eine ganz genau festgestellte Skala, nämlich die ideale, wie wir sie nannten, zu beziehen, bei der die Teilstriche gleichen Volumina der Röhre entsprechen. Alle bisher betrachteten Korrektionen dienen nur zur Reduktion der direkten Ablesungen auf diese ideale Skala.

Die Korrektionen η, welche zur Reduktion der Angaben des Thermometers auf die normale Wasserstoffskala dienen, hängen bei den Quecksilberthermometern ausschliefslich von der Glassorte ab.

Mit der Vergleichung der Skalen von Quecksilberthermometern untereinander, sowie mit der Skala des Luft- oder Wasserstoffthermometers haben sich viele Forscher beschäftigt. Theoretisch wird der Unterschied zwischen diesen Skalen folgendermafsen erklärt. Es sei V_0 das Volumen des Reservoirs und der Röhre bis zum Teilstrich 0 bei 0^0; v_0 das Volumen eines Teilstriches der (idealen) Skala bei 0^0; α_{100} und α_T die mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers zwischen 0^0 und 100^0 und zwischen 0^0 und T^0; β_{100} und β_T dieselben Gröfsen für das Glas. Die sichtbare Ausdehnung des Quecksilbers bei Erhitzung von 0^0 auf 100^0, d. h. das Volumen des über dem Nullpunkt befindlichen Quecksilbers, ist offenbar gleich $100\, V_0\, (\alpha_{100} - \beta_{100})$. Dieses erfüllt 100 Skalenteile, von denen jeder einen Rauminhalt von $v_0 (1 + 100\, \beta_{100})$ hat. Hieraus ergiebt sich die Gleichung

$$V_0\, (\alpha_{100} - \beta_{100}) = v_0\, (1 + 100\, \beta_{100}).$$

Erhitzt man das Thermometer bis zu dem wahren T^0, so erhebt sich das Quecksilbervolumen $V_0\, T\, (\alpha_T - \beta_T)$ über Null und nimmt t Skalenteile ein, von denen jeder einen Inhalt $v_0 (1 + T \beta_T)$ hat. Hieraus folgt, dafs

$$V_0\, T (\alpha_T - \beta_T) = v_0 t\, (1 + T \beta_T).$$

Dividiert man diese Gleichung durch die vorhergehende, so erhalten wir

$$T = t\, \frac{\alpha_{100} - \beta_{100}}{\alpha_T - \beta_T} \cdot \frac{1 + T \beta_T}{1 + 100\, \beta_{100}} \quad \ldots \quad (24)$$

Der letzte Multiplikator weicht sehr wenig von 1 ab, so dafs man immer

$$T = t\, \frac{\alpha_{100} - \beta_{100}}{\alpha_T - \beta_T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (25)$$

setzen kann. Die Ausdehnungskoeffizienten für Quecksilber und Glas sind verschieden; daher ist auch der Multiplikator bei t nicht gleich 1 und folglich t nicht gleich T.

Die mittleren Ausdehnungskoeffizienten können in der Form der empirischen Ausdrücke

$$\alpha_T = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2$$
$$\beta_T = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2$$

dargestellt werden. Setzen wir diese Ausdrücke, sowie die entsprechenden Ausdrücke für $T = 100^0$ in (25) ein, so erhalten wir

$$T = t\,\frac{(\alpha_0 - \beta_0) + 100(\alpha_1 - \beta_1) + 100^2(\alpha_2 - \beta_2)}{(\alpha_0 - \beta_0) + T(\alpha_1 - \beta_1) + T^2(\alpha_2 - \beta_2)}.$$

Führen wir die Division unter Berücksichtigung dessen, dafs α_1 und β_1 im Vergleich zu α_0 und β_0 klein sind, aus, so erhalten wir

$$T = t\left[1 + (100 - T)\,\frac{\alpha_1 - \beta_1}{\alpha_0 - \beta_0} + (100^2 - T^2)\,\frac{\alpha_2 - \beta_2}{\alpha_0 - \beta_0}\right].$$

In den Klammern kann man t statt T setzen; wir erhalten dann für die gesuchte Korrektion η

$$\eta = T - t = t\,(100 - t)\,\frac{\alpha_1 - \beta_1}{\alpha_0 - \beta_0}\left[1 + (100 + t)\,\frac{\alpha_2 - \beta_2}{\alpha_1 - \beta_1}\right] \qquad (26)$$

Für Quecksilber kann man setzen

$$\alpha_0 = 18116 . 10^{-8}; \quad \alpha_1 = 115 . 10^{-10}; \quad \alpha_2 = 212 . 10^{-13};$$

für Glas St. Gobain

$$\beta_0 = 2142 . 10^{-8}; \quad \beta_1 = 237 . 10^{-10}; \quad \beta_2 = 0.$$

Hiernach ist klar, dafs für t zwischen 0^0 und 100^0 die Korrektion $\eta < 0$, d. h. $t > T$ ist; sämtliche Teilstriche der idealen Skala kommen höher zu liegen, als die der Normalskala.

Bei $t > 100^0$ wird die Korrektion positiv, d. h. die Angaben des Quecksilberthermometers sind zu niedrig.

Zur Vergleichung der Quecksilberthermometer untereinander dienen gegenwärtig besondere Instrumente, Komparatoren, welche horizontale und vertikale sein können. Der Horizontalkomparator, dessen sich Chappuis zur Vergleichung von Quecksilberthermometern mit dem Wasserstoffthermometer und mit anderen Gasthermometern bediente, ist auf S. 37 beschrieben. Derselbe kann auch zum Vergleiche von Quecksilberthermometern untereinander dienen. Die Konstanz der Temperatur des Wassers, welches durch den Komparator fliefst, wird durch besondere Apparate, welche Thermostate (s. weiter unten) genannt werden, unterhalten. In Charlottenburg befinden sich zwei Komparatoren: ein vertikaler und ein horizontaler, welche von Thiesen, Scheel und Sell zu Ende des Jahres 1895 beschrieben worden sind.

Regnault hat die Angaben des Luftthermometers mit denjenigen verschiedener Quecksilberthermometer bei Temperaturen über 100^0 verglichen.

Wir geben hier einige von seinen Zahlen:

Luft-thermometer	Quecksilberthermometer			
	Krystall Choisy le Roi	Gewöhnliches Glas	Grünes Glas	Schwedisches Glas
100°	100,00°	100,00°	100,00°	100,00°
150°	150,40°	149,80°	150,30°	150,15°
200°	201,25°	199,70°	200,80°	200,50°
260°	253,00°	250,05°	251,85°	251,44°
290°	295,10°	290,80°	293,30°	—
350°	360,50°	334,00°	—	—

Isidor Pierre hat im Jahre 1842 zuerst darauf hingewiesen, dafs verschiedene Quecksilberthermometer zwischen 0° und 100° ungleiche Angaben liefern. Späterhin verglich Recknagel ein Quecksilberthermometer aus Thüringer Glas mit dem Luftthermometer zwischen 0° und 100° und fand, dafs das Quecksilberthermometer zwischen 40° und 50° um 0,2° höher zeigte.

Methodische Vergleiche von Quecksilberthermometern mit dem Gasthermometer, unter genauer Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Glases bei den ersteren, sind von Wiebe und Böttcher, Mareck, Guillaume, Chappuis und in letzter Zeit von Thiesen, Scheel und Sell ausgeführt worden. Wiebe gab eine Tabelle zum Vergleich des Ganges von Thermometern aus Jenaer Glas, aus hartem französischem Glase und aus englischem Krystall. Wiebe und Böttcher, sowie auch Mareck haben Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas mit dem Luftthermometer verglichen. Guillaume hat eine Tabelle zusammengestellt, welche die Differenzen der Angaben von Thermometern aus hartem Krystall und aus hartem, französischem Glase (Verre dur) angiebt.

Chappuis that einen wichtigen Schritt vorwärts, indem er nach der auf S. 27 beschriebenen Methode die Angaben des Quecksilberthermometers aus Verre dur mit denen des Wasserstoffthermometers verglich und damit die Skala des Quecksilberthermometers auf die Normalskala bezog, welche, wie schon gesagt, unmerklich von der absoluten Thomsonschen Skala (S. 8) abweicht. Ferner haben noch Thiesen, Scheel und Sell (in Charlottenburg) die Thermometer aus Jenaer Glas 16''' und 59''' (Borosilikat) und aus französischem Verre dur untereinander verglichen.

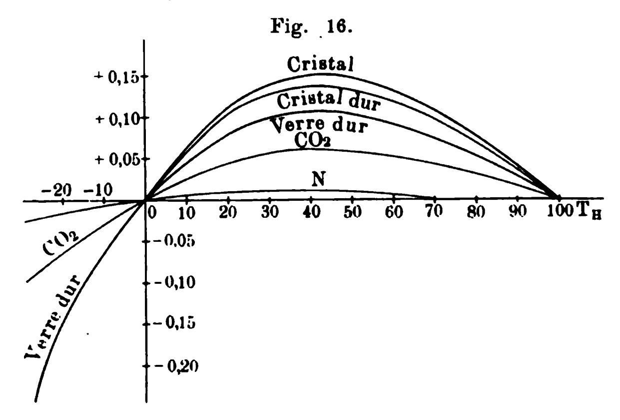
Endlich haben Grützmacher (1895) und vor allem Lemke (1899) eine direkte Vergleichung von Quecksilberthermometern aus dem Jenaer Glase Nr. 59''' mit dem Gasthermometer ausgeführt. Lemke findet zwischen 100° und 200° Korrektionen, die bis 0,67° bei 200° ansteigen.

Auf diese Weise lassen sich gegenwärtig auf die No temperaturskala die Angaben von Thermometern aus Glassorten beziehen, nämlich: aus hartem, französis Krystall, aus Verre dur, und aus den Jenaer Glass Nr. 16''' und Nr. 59'''.

Wir geben hier die gröfsten Differenzen zwischen den An dieser Thermometer:

(Franz. hartes Krystall) — (Verre dur). .	$= +0{,}031^0$	bei
(Verre dur) — (*H*)	$= -0{,}233^0$	„ -
(Verre dur) — (Nr. 16''')	$+0{,}107^0$	„ -
	$= -0{,}0129^0$	„
(Verre dur) — (Nr. 59''')	$= +0{,}0769^0$	„
(Nr. 16''') — (Nr. 59''')	$= +0{,}0899^0$	„

Fig. 16.



Wir wollen noch eine graphische Darstellung der Vergl resultate zwischen drei Quecksilber- und zwei Gas- (N und Thermometern und dem Normal-Wasserstoffthermometer, die Chappuis gewonnen wurden, anführen. In Fig. 16 stellt die Absc achse die Skala des Wasserstoffthermometers dar; die Ordinaten die Abweichungen der Skalen der fünf übrigen Thermometer an. Teilstrich auf der Abscisse entspricht 10°, auf der Ordinate 0,05°

§ 9. Thermometer für spezielle Zwecke. Wir wolle Konstruktion einiger Arten von Flüssigkeitsthermometern, welch von dem gewöhnlichen, oben besprochenen Quecksilberthermo unterscheiden, betrachten.

I. Thermometer mit verkürzter Skala. Die Verkü der Länge des Thermometers ist für viele Zwecke aufserordentlicl teilhaft: sie vermindert die Zerbrechlichkeit des Instrumentes unc in vielen Fällen besonders wichtig ist, die Länge des vorsteh Fadens.

Wenn ein Thermometer sehr empfindlich sein soll, d. h. lange Skalenteile haben mufs und zugleich zur Bestimmung hoher Temperaturen (z. B. bis 300°) dienen soll, so müfste es eine aufserordentliche Länge (bis zu einem Meter) haben, wenn auf der Skala alle Teilstriche, von 0° angefangen, aufgetragen wären. Man verkürzt manchmal auch solche Thermometer, mit denen ausschliefslich Temperaturen gemessen werden, die innerhalb nicht weiter Grenzen schwanken.

Fig. 17.

Wir beschreiben zunächst einige Formen von verkürzten Thermometern, welche die beiden Fundamentalpunkte (0° und 100°) auf der Skala des Thermometers enthalten.

1. Das Thermometer für hypsometrische Zwecke, welches zur Bestimmung der Siedetemperatur des Wassers auf hoch gelegenen Punkten dient, ist in Fig. 17 abgebildet. Auf der Skala desselben ist der Fundamentalpunkt 0° aufgetragen; dann folgt die Erweiterung *R*, welche sich bei einer Temperaturerhöhung etwa bis 80° mit Quecksilber füllt, worauf die Skala bis 105° fortläuft.

2. Das Thermometer für kalorimetrische Zwecke (bei der Mischungsmethode) dient zu Temperaturmessungen zwischen 15° und 25°; auf der Skala desselben sind zunächst die Teilstriche um 0° herum aufgetragen, dann folgt eine Erweiterung und die Teilstriche von 15° bis 25°, ferner eine zweite Erweiterung und schliefslich die Teilstriche etwa von 95° bis 105°.

3. Zur Messung hoher Temperaturen dienen Thermometer, welche mit Teilstrichen um 0° herum beginnen, dann folgt eine Erweiterung, weiterhin die Teilstriche um 100° herum und schliefslich noch eine, bezw. mehrere Erweiterungen, je nach den Grenzen, innerhalb deren die zu messenden Temperaturen liegen. Um Fundamentalpunkte für Temperaturen über 100° zu erhalten, können die Siedetemperaturen von Naphtalin ($C_{10}H_8$) und Benzophenol $(C_6H_5)_2CO$ (Diphenylketon) dienen. Crafts hat diese Punkte für verschiedene atmosphärische Drucke bestimmt; bei dem Normaldruck von 760 mm siedet die erstgenannte Substanz bei 218°, die zweite bei 306°.

4. Das Thermometer von Walferdin. Im Jahre 1840 konstruierte Walferdin ein Thermometer, welches er metastatisches nannte; der obere Teil desselben ist in Fig. 18 abgebildet. Die ganze Skala dieses Thermometers enthält nicht mehr als drei oder vier Grade, aber von solcher Länge, dafs man Ablesungen bis zu 0,001° machen kann. Die absolute Bedeutung dieser Grade kann nach Belieben geändert werden, je nach der Temperatur, bei welcher die Messung aus-

geführt werden soll; dieses kann durch Überführung der überschüssige Quecksilbermenge in das obere Reservoir erreicht werden. Die Kapilla röhre endigt oben in einen ausgezogenen und umgebogenen Teil. Wi man hohe Temperaturen beobachten, so erhitzt man das Thermomete etwas höher als diese Temperaturen betragen, wobei sich das Queck silber in das obere Reservoir ergiefst. Beim Übergang zu niedrigere Temperaturen mufs man das Thermometer umkehren, wobei das End der Kapillarröhre in das im oberen Reservoir befindliche Quecksilbe eintaucht, und dann die Thermometerkugel abkühlen. Die Länge eine Grades hängt ab von der Quecksilbermenge, die an der Ausdehnun teilnimmt, also auch von der Temperatur, welche wir beobachten. Di hieraus entstehenden bedeutenden Schwankungen in den Angaben lie dieses Thermometer keine weite Verbreitung finden. Scheurer Kestner hat indes unlängst gezeigt, auf welche Weise sich die er forderliche Korrektion einführen läfst.

Fig. 18.



Fig. 19.



Umgestaltungen wurden an diesem Ther mometer von Pernet und insbesondere vo Beckmann vorgenommen.

Der obere Teil des Beckmannschen Ther mometers ist in Fig. 19 dargestellt. Durc leichte Erschütterungen kann man Quecksilbe tropfen aus dem oberen in den unteren Te des Reservoirs fallen lassen.

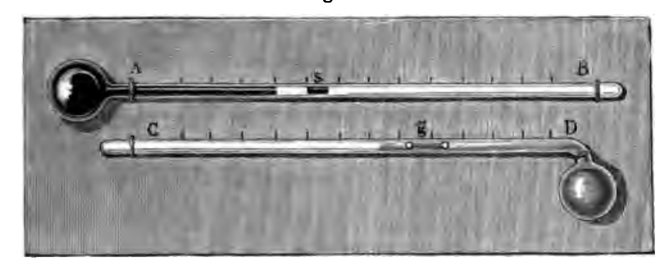
II. Alkoholthermometer und ander Flüssigkeitsthermometer. Der Alkoh besitzt vor dem Quecksilber den Vorzug, da er bei sehr niedrigen Temperaturen, bei dene Quecksilber erstarrt, flüssig bleibt. Die Mäng des Alkoholthermometers bestehen erstens in der Benetzung der Röhre wandung (S. 33) und zweitens darin, dafs sich der obere Fundamenta punkt nicht bestimmen läfst, da Alkohol bei 79° siedet. Der letz genannte Mangel läfst sich beseitigen, indem man statt Alkohol Tolu nimmt, dessen Ausdehnungskoeffizient sich mit der Temperatur weni ändert; diese Flüssigkeit läfst sich in sehr reiner Form gewinne siedet bei 111° und erstarrt sogar bei —80° nicht. Toluol ist zu erstenmal von Luginin in Vorschlag gebracht worden. Chappui fand, dafs verschiedene Toluolthermometer völlig übereinstimmende Re sultate (einige hundertstel Grad Differenz bis —70°) geben. Er ha auch Alkohol- und Toluolthermometer mit dem Wasserstoffthermomete verglichen. Die Abweichungen waren sehr bedeutend, aber, wie scho bemerkt, für Toluol völlig konstant. Wir geben hier folgende Zahlen

Wasserstoff	Toluol	Alkohol (reiner)
0°	0°	0°
— 10°	— 8,54°	— 9,44°
— 20°	— 16,90°	— 18,45°
— 40°	— 33,15°	— 36,30°
— 60°	— 48,90°	— 53,71°
— 70°	— 56,63°	— 62,31°

Jolly und White haben ebenfalls das Alkoholthermometer mit dem Luftthermometer verglichen.

Kohlrausch hat auf Petroläther als eine für Thermometer geeignete Flüssigkeit hingewiesen. Petroläther erstarrt noch nicht bei — 188°; bei — 188° beträgt das Volumen desselben 0,8 des Volumens bei 0° und 0,75 des Volumens bei + 30°. Holborn und Baudain haben (1901) sich mit der Konstruktion von Petrolätherthermometern beschäftigt. Baudain benutzte dabei eine Flüssigkeit, deren Dichte bei + 15° gleich 0,647 war; dieselbe blieb bis zur Temperatur der siedenden Luft (etwa — 190°) vollkommen klar.

Fig. 20.



Baly und Chorley, späterhin Wiebe haben den Vorschlag gemacht, Quecksilber durch eine Legierung aus K und Na für Messungen hoher Temperaturen (bis 550°) zu ersetzen.

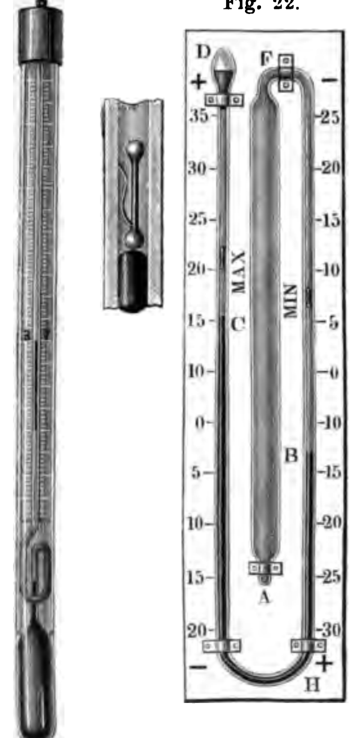
Marchis konstruierte ein Quecksilberthermometer mit Platinreservoir, bei welchem sich die Fundamentalpunkte thatsächlich als konstante erwiesen und eine „Depression" des Nullpunktes bei Erhitzung bis 100° nicht zu bemerken war.

III. Maximum- und Minimumthermometer. Die Konstruktion des Rutherfordschen Maximum- und Minimumthermometers ist in Fig. 20 dargestellt. Die Maximaltemperatur innerhalb eines gegebenen Zeitraumes wird an dem Quecksilberthermometer *AB* abgelesen. in welchem das Stahlstiftchen *S* durch den Quecksilberfaden nach *B* hin verschoben wird und liegen bleibt, wenn das Quecksilber zurückgeht. Die Minimaltemperatur wird mittels des Alkoholthermometers

CD bestimmt, in welchem sich das Glaskörperchen g nach D hin bewegt, wenn sich das Ende des Flüssigkeitsfadens infolge von Abkühlung bis zum linken Ende des Glaskörperchens zurückzieht. Bei wachsender Temperatur geht der Alkohol an g vorbei und dieses bleibt an seinem Platze liegen.

Das medizinische Thermometer (Fig. 21), welches zur Messung der Temperatur des menschlichen Körpers dient, enthält ein Luftbläschen zwischen dem kurzen Quecksilberfaden und dem übrigen Quecksilber. Bei Erwärmung des Thermometers bewegt sich der Quecksilberfaden vorwärts und bleibt bei darauf folgender Abkühlung an seinem Platze liegen.

Fig. 21. Fig. 22.



Ein Thermometer, welches gegenwärtig, besonders in Deutschland, grofse Verbreitung gefunden hat, ist in Fig. 22 abgebildet. Das Reservoir AF und ein Teil der Röhre FH ist mit Alkohol (bezw. Kreosot) gefüllt; weiterhin folgt ein Quecksilberfaden BHC und schliefslich wieder Alkohol, der das Reservoir D zum Teil anfüllt. Feine Glasröhrchen, welche ein Stückchen Eisendraht enthalten, werden durch die Enden des Quecksilberfadens B und C verschoben nnd bleiben am Platze liegen, wenn sich B und C von ihnen entfernen. Mit Hülfe eines Magneten lassen sich beide Schwimmer bis zu den Enden des Quecksilberfadens B und C heranführen, worauf dann die Bestimmung der Maximal- und Minimaltemperatur für einen neuen Zeitraum vor sich gehen kann.

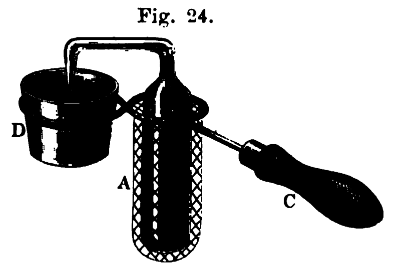
§ 10. Die Gewichtsthermometer. Das Gewichtsthermometer (Fig. 23) besteht aus dem Glasreservoir rn, welches mit einem ausgezogenen, gekrümmten Röhrchen versehen ist, unter dessen Öffnung o sich das Schälchen c befindet. Der Bequemlichkeit wegen stellt man das Reservoir in ein Drahtnetz (Fig. 24), das an einem Ring befestigt ist; der letztere steht mit einem anderen Ring in Verbindung, der das Schälchen D hält, und bildet mit diesem und dem Griffe C ein Ganzes.

unächst bestimmt man das Gewicht p des ganzen Apparates ıliefslich Schälchen, Netz und Griff) ohne Quecksilber. Darauf man in D Quecksilber ein und füllt das Reservoir A und die Röhre nach Entfernung der Luft mittels abwechselnder Erg und Abkühlung des Reservoirs vollständig mit silber an. Hiernach wird der Apparat mit schmeln Eise umgeben, wobei das Ende der Röhre in dem befindlichen Quecksilber verbleibt. Ungefähr nach nuten giefst man das übriggebliebene Quecksilber aus chälchen D aus, setzt letzteres wieder an seinen Platz rägt darauf den ganzen Apparat, ohne Rücksicht f, dafs sich bei der Zimmertemperatur ein Teil des silbers in das Schälchen D ergiefst. Zieht man nun ewicht des Apparates das Gewicht p des leeren Appaab, so erhält man das Gewicht P_0 des Quecksilbers, s das Thermometer bis zur Öffnung der Röhre bei üllt. Die Gröfsen P_0 und p brauchen nur einmal s gegebene Thermometer bestimmt zu werden.

Fig. 23.

m die Temperatur t eines beliebigen Raumes zu ı, füllt man den Apparat bei 0° — das Gewicht des silbers beträgt dann P_0 — und bringt ihn dann in gebenen Raum. Nehmen wir an, es sei $t > 0°$, dann wird sich il des Quecksilbers, welches das Gefäfs bei 0° erfüllte, in das hen D ergiefsen. Nach Abzug des Gewichts des leeren Appavon diesem Gewichte erhalten wir das Gewicht P_t des Quecksilbers, s das Reservoir und die Röhre anfüllte.

Fig. 24.



ind die mittleren Ausdehnungsienten des Quecksilbers α_t es Glases β_t zwischen 0° und Funktionen der Temperatur t, nt, so lassen sich die Bezien zwischen den Gröfsen p, P_0, β_t und t folgendermafsen ab-

as Volumen V_0 des Reservoirs und der Röhre war bei 0° mit silber gefüllt, dessen Gewicht gleich P_0 war. Hieraus folgt, dafs

$$V_0 = \frac{P_0}{\delta_0},$$

die Dichte des Quecksilbers bei 0° ist.

ei t^0 wurde dieses Volumen

$$V_t = V_0 (1 + t\beta_t) = \frac{P_0}{\delta_0} (1 + t\beta_t).$$

Dieses Volumen war gefüllt mit P_t Gewichtseinheiten Quecksilber von der Temperatur t. Das Volumen dieser Quecksilbermenge bei 0° ist gleich $P_t : \delta_0$, bei t^0 aber

$$\frac{P_t}{\delta_0}(1 + \alpha_t t).$$

Setzt man diesen Ausdruck dem Volumen V_t gleich und schafft man δ_0 fort, so erhalten wir die gesuchte Beziehung

$$P_t(1 + t\alpha_t) = P_0(1 + t\beta_t). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Diese Formel ergiebt

$$t = \frac{P_0 - P_t}{P_t\alpha_t - P_0\beta_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Wir setzen voraus, dafs α_t und β_t, als Funktionen der Temperatur t, bekannt seien; nachdem wir für α_t und β_t Werte angenommen haben, welche dem bekannten t annähernd entsprechen, berechnen wir t nach der Formel (28) und darauf von neuem genauer, indem wir für α_t und β_t die dem gefundenen t entsprechenden Werte einsetzen. Diese Berechnung kann behufs gröfserer Genauigkeit noch zum dritten Male wiederholt werden.

Unsere Formel läfst sich wesentlich vereinfachen, wenn man den mittleren Koeffizienten γ_t der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers einführt. Eine Volumeneinheit des Quecksilbers bei 0° nahm bei t^0 ein thatsächliches Volumen $1 + \alpha_t t$ ein, welches sich infolge der Ausdehnung der Hülle scheinbar $(1 + \beta_t t)$ mal verringerte und dabei das scheinbare Volumen $1 + \gamma_t t$ ergab. Es ist also

$$1 + \gamma_t t = \frac{1 + \alpha_t t}{1 + \beta_t t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Bei sehr geringen Ausdehnungen ergiebt sich auch hieraus $\gamma_t = \alpha_t - \beta_t$, s. (11), S. 32. Statt (27) haben wir jetzt

$$P_t(1 + t\gamma_t) = P_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

wonach

$$t = \frac{P_0 - P_t}{\gamma_t P_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Man kann γ_t angenähert als konstante Gröfse ansehen, welche wir gleich $\frac{1}{C}$ setzen; dann ist

$$t = C\frac{P_0 - P_t}{P_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Der Koeffizient C kann durch die Beobachtung bei 100° ein für allemal bestimmt werden; wenn P_{100} das Gewicht des Quecksilbers ist, das bei 100° im Apparate bleibt, so ergiebt sich aus (32) bei $t = 100^0$

$$C = 100 \frac{P_{100}}{P_0 - P_{100}} .$$

C und P_0 sind in (32) konstante Gröfsen für den gegebenen Apparat; man findet daher die gesuchte Temperatur t, indem man nur das Gewicht P_t des Quecksilbers, welches den Apparat bei t^0 erfüllt, bestimmt und t nach der Formel (32) berechnet.

§ 11. Andere Methoden zur Bestimmung nicht sehr hoher Temperaturen. Thermoskope. Auf S. 19 haben wir gesehen, dafs man, theoretisch, zur Temperaturmessung jede physikalische Gröfse S benutzen kann, die sich, bei gegebenen Bedingungen, nach einem bestimmten Gesetz mit der wahren Temperaturen t ändert. Wenn dieses Gesetz bekannt ist, oder wenn wir durch empirische Vergleichung (Komparierung) eine Übergangsmethode von der Skala des Apparates, mit dem wir S messen, zu der normalen Skala des Wasserstoffthermometers gefunden haben, so kann die Gröfse S auch selbst zur Messung der Temperaturen dienen. Wir haben bisher die Fälle betrachtet, in denen das Volumen der Flüssigkeit oder der Druck des Gases die Rolle der Gröfse S spielten. Wir wollen nun noch einige andere Methoden besprechen, welche ebenfalls zur Messung nicht sehr hoher Temperaturen dienen. Die Beschreibung der Apparate, die zur Messung sehr hoher Temperaturen verwendet werden, folgt später; eine strenge Abgrenzung läfst sich natürlich nicht durchführen.

I. Thermoelektrische Methode. In Bd. II haben wir den Begriff der Thermoelektrizität kennen gelernt. Wenn man zwei verschiedene Metalldrähte M und N zusammenlötet und ihre Enden durch Leitungsdrähte mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet, so entsteht in der auf diese Weise geschlossenen Kette ein Strom, wenn die Temperatur t der Lötstelle der Metalle M und N nicht der Temperatur t^0 der Verbindungsstellen der Metalle mit den (gewöhnlich kupfernen) Leitungsdrähten gleich ist. Die elektromotorische Kraft E und folglich auch die Stromstärke i, welche, bei unverändertem Widerstande der Kette, jener proportional ist, können nach dem Gesetz von Avenarius (in Kiew), welches bisweilen unrichtig Tait zugeschrieben wird, in der Form einer bestimmten quadratischen Funktion der Temperaturen t und t_0 ausgedrückt werden. Die Form dieser Funktion ist folgende:

$$E = a(t - t_0) + b(t^2 - t_0^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Wenn wir annehmen, dafs sich die Verbindungsstellen der Metalle M und N mit den Leitungsdrähten in schmelzendem Eise befinden, so ist $t_0 = 0$ und wir erhalten dann die Formel

$$E = at + bt^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

welche thatsächlich bei vielen thermoelektrischen Elementen mit ge nügender Genauigkeit das Gesetz der thermoelektromotorischen Kräft ausdrückt. Die Koeffizienten a und b müssen empirisch gefunde werden durch Vergleichung der Angaben des Galvanometers, die a Mafs für die Gröfsen E dienen, mit den Angaben eines anderen, berei verifizierten Temperaturmessers, wie z. B. eines Quecksilber- bezw Gasthermometers.

Zur Bestimmung der Temperatur eines beliebigen Mediums wir die Lötstelle der Metalle M und N in dasselbe hineingebracht; die Ve bindungsstellen der Metalle mit den zum Galvanometer führende Leitungsdrähten werden dann mit schmelzendem Eise umgeben un darauf wird die Temperatur t nach der Formel (34) bestimmt Au weitere Einzelheiten hier näher einzugehen dürfte überflüssig sein, u so mehr als die besprochene Methode gegenwärtig zur Messung hoh Temperaturen, von denen weiter unten in § 13 die Rede sein wir vielfach verwendet wird.

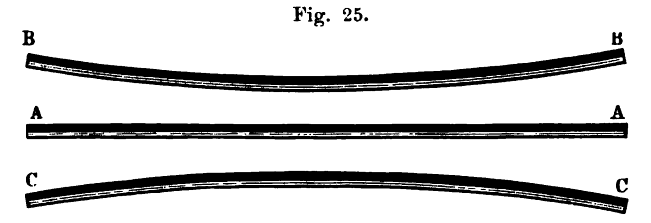
II. Der elektrische Widerstand aller Metalle ändert sich m der Temperatur. Kennt man nun die Beziehung zwischen diesen beide Gröfsen, wenn auch nur in Form einer empirischen Formel, Tabel oder graphischen Interpolationskurve, so kann man natürlich umgekeh den Widerstand eines Metallstückes, z. B. eines Metalldrahtes, de zweckmäßigerweise behufs Raumersparnis in Form einer Rolle au gespult ist, zur Temperaturmessung benutzen, indem man ihn in de Raum bringt, dessen Temperatur t bestimmt werden soll und seine Widerstand mifst. Wir werden auf diese Methode noch bei der Be sprechung der Pyrometer zurückkommen. Auf analogem Prinzipe be ruht das Bolometer, welches schon in Bd. II beschrieben worden is

III. Meslin (1902) hat vorgeschlagen, die elektromotorische Kra des Elementes von Latimer Clark (Bd. IV, Normalelemente) als Ma der Temperatur desjenigen Raumes zu benutzen, in welchem das Ele ment sich befindet.

IV. Berthelot hat eine interessante Methode zur Bestimmun der Temperatur des Gases aus seinem Brechungskoeffizienten vorgeschlagen; der Vorzug dieser Methode besteht darin, dafs der Ein flufs der Temperatur auf die Hülle gar keine Rolle spielt. Wir habe in Bd. II, S. 389 gesehen, dafs für ein gegebenes Gas $\frac{n-1}{d}$ (wo die Dichte des Gases bedeutet) konstant ist und seinen Wert beibehäl auch wenn Druck und Temperatur sich ändern. Ein Lichtstrahl wir mit Hülfe einer dicken Jaminschen Platte (Bd. II, S. 746) in zwei Strahle zerlegt, welche durch zwei parallele, durch Glasplatten verschlossen und mit ein und demselben Gas gefüllte Röhren hindurchgehen. Bei Durchgang durch die Röhren interferieren die Strahlen (wir lassen hie Details bei Seite), wobei eine Reihe von Interferenzstreifen entsteh

Man merkt sich nun die Lage des zentralen Streifens, wenn das Gas sich in beiden Röhren unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur befindet. Darauf bringt man eine dieser Röhren mit ihrem mittleren Teile in das Medium, dessen Temperatur bestimmt werden soll, z. B. in ein besonderes Gefäfs, welches Dämpfe einer beliebigen siedenden Flüssigkeit enthält; die Enden der Röhren werden durch Wasser abgekühlt. Die Interferenzlinien verschieben sich, können aber durch Auspumpen des Gases aus der anderen Röhre in ihre frühere Lage zurückgebracht werden. Dann ist die Dichte des Gases in dieser zweiten Röhre gleich der mittleren Dichte des Gases in der ersten. Berthelot hat Formeln gegeben, um hieraus die Temperatur T der Mitte der ersten Röhre, wenn noch die Temperatur t der Enden derselben bekannt sind, zu berechnen. Versuche mit Alkohol, Wasser und Anilin ergaben gute Resultate; die gemessenen Temperaturen betrugen ungefähr 78, 100 und 184°.

Fig. 25.



V. Thermoskope, die auf der Beobachtung des Schmelzpunktes verschiedener leicht schmelzender Mischungen und Legierungen beruhen. Coleman hat eine Reihe von Mischungen von Wasser mit Glycerin, welche bei bestimmten Temperaturen zwischen — 37° und 0° erstarren und eine Reihe von Mischungen von Paraffin mit anderen Substanzen, welche zwischen + 5° und + 38° schmelzen, hergestellt. Nach der Nummer der Mischung, die gerade im Erstarren ist oder flüssig wird, kann man ein angenähertes Urteil über die Temperatur gewinnen.

VI. Eine Reihe von Apparaten beruht auf der Ausdehnung fester Körper und zwar hauptsächlich auf der ungleichen Ausdehnung verschiedener fester Körper.

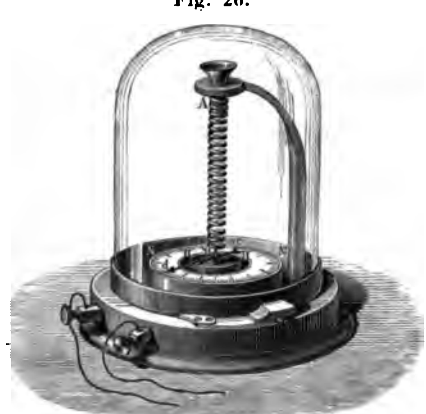
Legt man zwei Streifen aus verschiedenen Metallen aufeinander und lötet oder nietet sie der ganzen Länge nach zusammen, so dafs man einen geraden oder gekrümmten Streifen erhält, so ändert sich die Form dieses Streifens mit der Temperatur, da die beiden zusammengefügten Teile im allgemeinen sich nicht in gleicher Weise ausdehnen bezw. zusammenziehen. Der Streifen krümmt sich beim Erwärmen nach derjenigen Seite des Metalles mit dem kleineren Ausdehnungskoeffizienten, beim Abkühlen aber nach der entgegengesetzten Seite hin. In Fig. 25 stellt AA einen derartigen zusammengesetzten Streifen

dar, welcher bei einer gewissen Temperatur gerade ist. Bedeutet der helle Streifen das Metall mit dem gröfseren Ausdehnungskoeffizienten, so nimmt der ganze Streifen beim Erwärmen die Form *BB*, beim Abkühlen aber die Form *CC* an.

Statt zweier Metallstreifen können auch Streifen verwendet werden, von denen der eine aus Ebonit, der andere aus Elfenbein besteht.

In Fig. 26 ist das sogenannte metallische Thermometer von Breguet dargestellt. Drei feine Streifen aus Silber, Gold und Platin sind der ganzen Länge nach zusammengelötet und zwar so, dafs der Goldstreifen sich zwischen dem sich mehr ausdehnenden Silberstreifen und dem sich weniger ausdehnenden Platinstreifen befindet. Der ganze Streifen, welcher sich beim Erwärmen nach der Seite des Platins hin zusammendreht, hat die Form einer Schraubenlinie. Er ist unter einer Glasglocke mit dem einen Ende im Punkte *A* befestigt. An dem anderen Ende ist ein horizontaler Zeiger angebracht, dessen Spitze sich bei Änderung der Temperatur längs der Kreisskala *NN* bewegt; die Teilungen der letzteren sind nach Vergleichung mit den Angaben eines anderen Thermometers, z. B. eines Quecksilberthermometers, aufgetragen.

Fig. 26.



Es giebt eine grofse Zahl verschiedenartiger Thermometer und Thermographen, welche auf diesem Prinzipe beruhen. Thermographen werden an meteorologischen Stationen zu kontinuierlichen Registrierungen der Lufttemperatur benutzt.

§ 12. Pyrometer. Messung hoher Temperaturen. Die Apparate, welche zur Messung hoher Temperaturen (z. B. über 300°) dienen, werden Pyrometer genannt und der entsprechende Teil der experimentellen Physik heifst Pyrometrie. Nachdem dank den Arbeiten von Guillaume, Chappuis, Thiesen, Pernet, Holborn und Day u. a. die Thermometrie zwischen 0° und 100° einen so aufserordentlichen Grad von Vollkommenheit erreicht hat, hat sich das Interesse der Physiker mehr der Messung hoher Temperaturen zugewendet.

Zu verschiedenen Zeiten sind zahlreiche pyrometrische Methoden, von denen jedoch nur wenige einigermafsen zuverlässige Resultate geben, in Vorschlag gebracht worden. Wir wollen in diesem Paragraphen eine kurze Übersicht über alle diese Methoden, mit Ausnahme

der optischen und der thermoelektrischen, geben, welche wir gesondert betrachten werden.

I. Das Quecksilberpyrometer. Da das Quecksilber bei 357° siedet, so schien es, dafs das Quecksilberthermometer nicht zur Messung von Temperaturen über 357° dienen könne. Person fand indes, dafs Hg erst bei 450° siedet, wenn es sich unter dem Druck von 4 Atmosphären befindet und bei 500°, wenn der Druck 30 Atmosphären beträgt. Auf Grund dieser Thatsache werden nun Thermometer konstruiert, in denen sich über dem Quecksilber ein chemisch indifferentes Gas befindet, z. B. Stickstoff, welches sich beim Steigen des Quecksilberfadens zusammenzieht und durch den ausgeübten Druck das Quecksilber am Sieden hindert. Namentlich die so angefertigten Thermometer aus schwer schmelzbarem Glase geben sehr genaue Resultate und verdienen vollkommen die Bezeichnung „Pyrometer". In der Reichsanstalt zu Charlottenburg ist ein besonderer Apparat zur Vergleichung solcher Thermometer konstruiert worden; als Flüssigkeit dient eine geschmolzene Mischung von $NaNO_3$ und KNO_3 (Schmelzpunkt ungefähr 230°), welche erst bei 600° merklich zu verdampfen anfängt. Die Untersuchungen von Mahlke haben ergeben, dafs man mit Quecksilberthermometern Temperaturmessungen bis 500° und sogar höher, mit einer Genauigkeit bis zu 0,1° ausführen kann, wenn man die von ihm verbesserte Guillaumesche Methode zur Korrektion der Temperatur des vorstehenden Fadens (S. 50) in Anwendung bringt.

In Amerika konstruierte Niehls ein Quecksilberthermometer, welches Kohlensäuregas bei dem Druck von 20 Atmosphären enthielt und Temperaturmessungen bis 550° gestattet; in der Reichsanstalt zu Charlottenburg ist dieses Thermometer untersucht worden.

Einen bedeutenden Schritt vorwärts machte die Quecksilberpyrometrie durch die Erfindung der Bearbeitungsmethoden des Quarzglases. Es ist zu verschiedenen Zeiten versucht worden den Bergkrystall, der ja in völlig klaren Stücken vorkommt, durch Erweichen bei hoher Temperatur zur Herstellung von Gefäfsen zu benutzen, die bisher aus Glas gemacht wurden. Doch ist dies mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da gröfsere Stücke Quarz bei etwa 570° in kleine Stücke zersplittern. Heräus in Hanau ist es unter Mitwirkung von Kühn in Kassel (Firma Dr. Siebert und Kühn) zuerst gelungen aus Quarzglas, d. h. nichtkrystallinischem Bergkrystall, verschiedene Gefäfse zu formen. Es wird hierbei ein grofses Knallgasgebläse benutzt und die Temperatur der zu bearbeitenden Masse erreicht etwa 2000°.

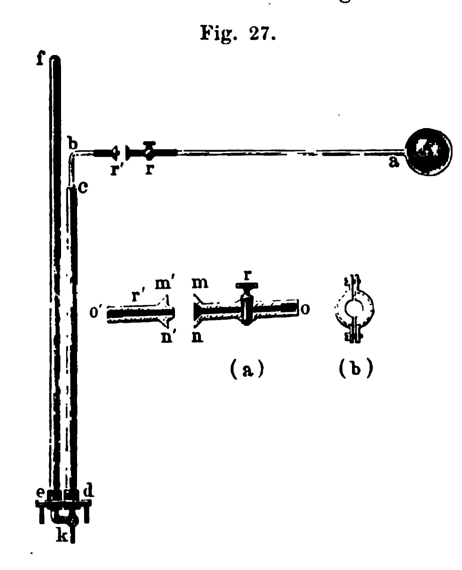
Thermometer aus Quarzglas zeigen keine wesentliche Depression, können hohen Temperaturen und den gröfsten plötzlichen Temperaturänderungen ohne Schaden ausgesetzt werden. Wie ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn Kühn entnehme, hat derselbe (1903) ein Quarzthermometer konstruiert mit Nickelstabskala von etwa

35 cm Länge. Dasselbe zeigt von 300 bis 750°, wobei der Druck des Stickstoffs über dem Quecksilber bis 60 Atmosphären steigt. Ein ebensolches bis 710° gehendes Thermometer wurde von der Reichsanstalt geprüft und als richtig bis 710° befunden.

Früher hatte Dufour (1900) ein mit Zinn gefülltes Quarzthermometer konstruiert, welches zur Messung von Temperaturen bis 900° dienen kann.

II. Das Gaspyrometer. Pouillet hat zum ersten Male das Gasthermometer (S. 21) zur Bestimmung hoher Temperaturen benutzt, indem er das leicht schmelzbare Glas, aus dem gewöhnlich das Reservoir angefertigt wird, durch Platin ersetzte. Weiterhin hat Regnault das Luftthermometer zur Messung hoher Temperaturen verwendet, wobei er einige Änderungen an demselben vornahm. Das Reservoir A (Fig. 27) nebst der Röhre ar konnte vom Manometer $cdef$ abgenommen werden; am Ende der Röhre befand sich der Hahn r. Regnault verfuhr folgendermafsen: das Reservoir A und die Röhre ar wurden mit trockenem Gase gefüllt; darauf wurde das Reservoir in das Medium gebracht, dessen Temperatur zu bestimmen war, wobei der Hahn r am Ende der Röhre offen blieb, so dafs das sich ausdehnende Gas aus dem Reservoir frei entweichen konnte. Nach einiger Zeit wurde der Hahn geschlossen, das Reservoir mit der Röhre aus dem Medium herausgenommen, in schmelzendes Eis gebracht und mit dem Manometer in Verbindung gesetzt. Die Art der Verbindung mittels einer Flansche mit Schrauben (b) ist aus den Zeichnungen (a) und (b) ersichtlich. Endlich wurde dann der Hahn geöffnet und das Quecksilber in dem mit dem Reservoir verbundenen Knie aufs neue bis zu dem oberen Strich gehoben, bis zu welchem es reichte, bevor es mit dem Reservoir in Verbindung gesetzt wurde. In dem anderen Knie stand es dann niedriger. Wir gehen hier nicht auf weitere Einzelheiten und auf die Formel ein, welche der Formel (10) auf S. 24 analog ist.

Fig. 27.



St. Claire-Deville und Troost haben in einer ganzen Reihe von Arbeiten dargethan, dafs Platin bei hohen Temperaturen für Gas durch-

lässig wird und demgemäfs als Material für das Reservoir des Gaspyrometers nicht taugt. Seit dieser Zeit fing man an, Reservoire aus Porzellan zu benutzen. Deville und Troost haben sich mit der Vervollkommnung des Pyrometers mit Porzellanreservoir beschäftigt und unter anderem die Eigenschaften des Porzellans aus Bayeux sehr sorgfältig untersucht.

Einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet brachten die Arbeiten von Holborn und Wien. Erstens benutzten sie ein längliches Porzellangefäfs, welches sich zur Aufnahme eines Thermoelementes eignete (vergl. § 13). Zweitens untersuchten sie den Einflufs der Glasur; es ergab sich, dafs es unzweckmäfsig war, die innere Seite des Gefäfses mit Glasur zu versehen, da letztere bei hohen Temperaturen verdampft; es wurde daher die Aufsenseite glasiert; endlich füllten sie das Reservoir mit so verdünntem Gase, dafs selbst bei den höchsten von ihnen erreichten Temperaturen (1400°) der Druck dieses Gases geringer als der atmosphärische Druck war. Demzufolge wird die geschmolzene Glasur durch den äufseren Druck in die Poren des Porzellans getrieben und, da letztere durch sie verschlossen werden, die äufsere Luft am Eindringen in das Innere des Reservoirs behindert. Ist aber der Druck im Inneren des Reservoirs gröfser als der Druck der Atmosphäre, so kann das Gas, indem es durch die Poren des Reservoirs dringt, auch leicht durch die flüssige Schicht der Glasur, die ungefähr bei 1000° schmilzt, hindurchgehen.

Da Porzellan bei 1500° weich wird, haben Holborn und Wien Versuche mit Reservoiren angestellt, die aus noch schwerer schmelzbarem Thon angefertigt und mit Stickstoff gefüllt waren.

Später vervollkommneten Holborn und Day (1899 bis 1901) noch weiter das Gaspyrometer. Sie gebrauchten drei verschiedene Reservoire: das erste bestand aus dem Jenaer Borosilikatglas 59''' und war für Temperaturen zwischen 200° und 500° bestimmt; das zweite bestand aus glasiertem Porzellan und das dritte aus einer Platiniridiumlegierung. P. Chappuis (1902) hat die Wärmeausdehnung des Porzellans genauer untersucht.

Travers und Jaquerod (1903) fanden, dafs Wasserstoff bei hohen Temperaturen Glas, Porzellan und sogar Kieselsäure reduciert. Sie schlugen daher vor, zur Messung sehr hoher Temperaturen Helium in Quarzgefäfsen zu benutzen.

III. Bestimmung der Dichte der Dämpfe. Statt der Beobachtung der Spannkraft des im Reservoir des Pyrometers befindlichen Gases kann durch Wägung die Dichte des Gases oder des Dampfes einer beliebigen, in das Reservoir gebrachten Substanz bestimmt werden.

Troost und Deville haben die Methode von Dumas (Bd. I, 412) angewandt; das Porzellangefäfs mit ausgezogener Öffnung (von

bekanntem Gewichte), welches ein wenig Jod enthält, wird in das Me dium gebracht, dessen Temperatur bestimmt werden soll; der Über schuſs an Jod verdampft. Nach einiger Zeit wird die Öffnung des Re servoirs zugeschmolzen, dann nimmt man es heraus, läſst es sich abkühlen und wägt es. Da die normale Dichte D der Joddämpfe be kannt ist, so läſst sich die gesuchte Temperatur x leicht bestimmen nach der Formel

$$d = 1{,}293 \left(\frac{H}{760} \cdot \frac{1 + kx}{1 + \alpha x} D - \frac{H'}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}\right) v,$$

wo v das Volumen, k der Ausdehnungskoeffizient des Reservoirs ist H ist der Druck der Atmosphäre und folglich auch der Joddämpfe in dem Momente, wo die Öffnung geschlossen wird; H' der Druck und t die Temperatur der Luft zu der Zeit, wo die erste Wägung des Reser voirs stattfand; α der Ausdehnungskoeffizient der Dämpfe und d die Differenz zwischen dem Gewichte des Reservoirs, welches Joddämpfe enthält und dem Gewichte desselben, nachdem es mit Luft angefüllt ist, ausgedrückt in Grammen.

Regnault nahm an Stelle von Jod Quecksilber und, als nach Be endigung des Versuches das Reservoir abgekühlt war, sammelte und wog er das flüssige Quecksilber, welches sich aus den Dämpfen gebildet hatte, die bei der Erhitzung im Reservoir geblieben waren.

Regnault füllte auch ein cylindrisches Gefäſs mit Wasserstoff die im Reservoir bei der zu bestimmenden Temperatur zurückgebliebene Wasserstoffmenge trieb er durch eine erhitzte, Kupferoxyd enthaltende Röhre und lieſs darauf die gebildeten Wasserdämpfe sich in Schwefel säure absorbieren. Aus der Gewichtszunahme konnte dann die im Reservoir verbliebene Menge Wasserstoff und hiernach auch die Tempe ratur desselben bestimmt werden.

V. Meyer und dessen Schüler haben ein pyrometrisches Verfahren ausgearbeitet, das auf der Methode der Bestimmung der Dampf dichte beruht, welche wir schon früher (Bd. I, S. 414) besprochen haben; dieses Verfahren ermöglicht Temperatur- und Dichtebestim mungen bis 1700⁰.

IV. Druck und Dissociation der Dämpfe. Nach Craft kann das Sieden des Schwefels oder Quecksilbers unter Druck zu Tem peraturbestimmungen dienen. Lamy konstruierte ein „Marmorpyro meter“, in dem die Spannung der Dissociation, d. h. die Spannung der sich ausscheidenden CO_2 als Maſs der Temperatur dient.

V. Mischungsmethode (kalorimetrische). Diese Methode auf die wir noch später zurückkommen werden, dient gewöhnlich zur Bestimmung der Wärmekapazität mit Hülfe genauer Temperatur messungen; sie kann aber, umgekehrt, auch zur Messung von Tempe raturen dienen, wenn uns die Wärmekapazität der benutzten Körper

bekannt ist. P sei das Gewicht eines bestimmten Körpers M, z. B. eines Stückes Platin, Eisen u. s. w., c die Wärmekapazität der Substanz, aus der der Körper besteht, C die Wärmekapazität des Kalorimeters als Ganzes, d. h. des Metallgefäfses samt dem in ihm befindlichen Wasser, des Rührwerkes und des Thermometers, t sei die Temperatur des Wassers. Wir bringen den Körper M in das Medium, dessen Temperatur x zu bestimmen ist und tauchen ihn, sobald er diese Temperatur angenommen hat, rasch in das Wasser des Kalorimeters, welches sich bis zu einer gewissen Temperatur Θ erwärmt. In diesem Falle haben wir die Gleichung

$$Pc(x - \Theta) = C(\Theta - t) + A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

wo A die Wärmemenge bedeutet, die das Kalorimeter durch Ausstrahlung bis zum Momente der Ablesung der Temperatur Θ verloren hat. Weiter unten werden wir sehen, wie diese Gröfse bestimmt wird.

Bestimmungsversuche hoher Temperaturen mittels dieser Methode sind schon vor recht langer Zeit (seit 1802) gemacht worden. Pouillet hat (1836) zuerst diese Methode ausgearbeitet, indem er die Wärmekapazität des Platins, welches gewöhnlich für den Körper M benutzt wird, bis 1200° untersuchte. Pionchon ersetzte das Platin durch Eisen, dessen Wärmekapazität er untersuchte; man hat auch Ni und Quarz für M vorgeschlagen. Eine wesentliche Fehlerquelle liegt in dem Wärmeverlust, den der Körper beim Überführen aus dem Erwärmungsapparat in das Wasser des Kalorimeters erleidet.

VI. Die Änderung der Dimensionen fester Körper. Es giebt eine grofse Zahl von Pyrometern, die auf der Ausdehnung fester Körper bei steigender Temperatur basieren und technischen Zwecken dienen, bei denen keine besondere Genauigkeit der Messung hoher Temperaturen erforderlich ist. In neuester Zeit haben sich Le Chatelier, Pionchon und Seliwanow mit dieser Frage beschäftigt. Le Chatelier untersuchte die Ausdehnung verschiedener Metalle, des Porzellans, des Quarzes und anderer Substanzen bei hohen Temperaturen; Pionchon versuchte die Methode von Fizeau (s. Kap. III) auf die Messung hoher Temperaturen anzuwenden und Seliwanow untersuchte die Ausdehnung des Platins.

Eines gewissen Rufes erfreute sich eine Zeitlang das Wegdwoodsche Pyrometer, dessen Konstruktion auf der Eigenschaft ungeglühter Thoncylinder beruhte, beim Erhitzen ihren Durchmesser zu verringern. Dieses Pyrometer vermag indes nicht einmal annähernd genaue Angaben zu liefern, da die Verringerung des Durchmessers nicht allein von der Temperatur, bis zu welcher der Cylinder erhitzt wird, sondern auch von der Dauer der Erhitzung abhängt.

VII. Schmelzen und Sieden der Körper. Eine Reihe reiner Metalle, Legierungen oder anderer Körper, welche bei verschiedenen

Dieses Volumen war gefüllt mit P_t Gewichtseinheiten Quecksilber von der Temperatur t. Das Volumen dieser Quecksilbermenge bei 0^0 ist gleich $P_t : \delta_0$, bei t^0 aber

$$\frac{P_t}{\delta_0}(1 + \alpha_t t).$$

Setzt man diesen Ausdruck dem Volumen V_t gleich und schafft man δ_0 fort, so erhalten wir die gesuchte Beziehung

$$P_t(1 + t\alpha_t) = P_0(1 + t\beta_t). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Diese Formel ergiebt

$$t = \frac{P_0 - P_t}{P_t \alpha_t - P_0 \beta_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Wir setzen voraus, dafs α_t und β_t, als Funktionen der Temperatur t, bekannt seien; nachdem wir für α_t und β_t Werte angenommen haben, welche dem bekannten t annähernd entsprechen, berechnen wir t nach der Formel (28) und darauf von neuem genauer, indem wir für α_t und β_t die dem gefundenen t entsprechenden Werte einsetzen. Diese Berechnung kann behufs gröfserer Genauigkeit noch zum dritten Male wiederholt werden.

Unsere Formel läfst sich wesentlich vereinfachen, wenn man den mittleren Koeffizienten γ_t der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers einführt. Eine Volumeneinheit des Quecksilbers bei 0^0 nahm bei t^0 ein thatsächliches Volumen $1 + \alpha_t t$ ein, welches sich infolge der Ausdehnung der Hülle scheinbar $(1 + \beta_t t)$mal verringerte und dabei das scheinbare Volumen $1 + \gamma_t t$ ergab. Es ist also

$$1 + \gamma_t t = \frac{1 + \alpha_t t}{1 + \beta_t t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Bei sehr geringen Ausdehnungen ergiebt sich auch hieraus $\gamma_t = \alpha_t - \beta_t$, s. (11), S. 32. Statt (27) haben wir jetzt

$$P_t(1 + t\gamma_t) = P_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

wonach

$$t = \frac{P_0 - P_t}{\gamma_t P_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

Man kann γ_t angenähert als konstante Gröfse ansehen, welche wir gleich $\frac{1}{C}$ setzen; dann ist

$$t = C\frac{P_0 - P_t}{P_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Der Koeffizient C kann durch die Beobachtung bei 100^0 ein für allemal bestimmt werden; wenn P_{100} das Gewicht des Quecksilbers ist, das bei 100^0 im Apparate bleibt, so ergiebt sich aus (32) bei $t = 100^0$

$$C = 100 \frac{P_{100}}{P_0 - P_{100}}.$$

C und P_0 sind in (32) konstante Gröfsen für den gegebenen Apparat; man findet daher die gesuchte Temperatur t, indem man nur das Gewicht P_t des Quecksilbers, welches den Apparat bei t^0 erfüllt, bestimmt und t nach der Formel (32) berechnet.

§ 11. Andere Methoden zur Bestimmung nicht sehr hoher Temperaturen. Thermoskope. Auf S. 19 haben wir gesehen, dafs man, theoretisch, zur Temperaturmessung jede physikalische Gröfse S benutzen kann, die sich, bei gegebenen Bedingungen, nach einem bestimmten Gesetz mit der wahren Temperaturen t ändert. Wenn dieses Gesetz bekannt ist, oder wenn wir durch empirische Vergleichung (Komparierung) eine Übergangsmethode von der Skala des Apparates, mit dem wir S messen, zu der normalen Skala des Wasserstoffthermometers gefunden haben, so kann die Gröfse S auch selbst zur Messung der Temperaturen dienen. Wir haben bisher die Fälle betrachtet, in denen das Volumen der Flüssigkeit oder der Druck des Gases die Rolle der Gröfse S spielten. Wir wollen nun noch einige andere Methoden besprechen, welche ebenfalls zur Messung nicht sehr hoher Temperaturen dienen. Die Beschreibung der Apparate, die zur Messung sehr hoher Temperaturen verwendet werden, folgt später; eine strenge Abgrenzung läfst sich natürlich nicht durchführen.

I. Thermoelektrische Methode. In Bd. II haben wir den Begriff der Thermoelektrizität kennen gelernt. Wenn man zwei verschiedene Metalldrähte M und N zusammenlötet und ihre Enden durch Leitungsdrähte mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet, so entsteht in der auf diese Weise geschlossenen Kette ein Strom, wenn die Temperatur t der Lötstelle der Metalle M und N nicht der Temperatur t^0 der Verbindungsstellen der Metalle mit den (gewöhnlich kupfernen) Leitungsdrähten gleich ist. Die elektromotorische Kraft E und folglich auch die Stromstärke i, welche, bei unverändertem Widerstande der Kette, jener proportional ist, können nach dem Gesetz von Avenarius (in Kiew), welches bisweilen unrichtig Tait zugeschrieben wird, in der Form einer bestimmten quadratischen Funktion der Temperaturen t und t_0 ausgedrückt werden. Die Form dieser Funktion ist folgende:

$$E = a(t - t_0) + b(t^2 - t_0^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

Wenn wir annehmen, dafs sich die Verbindungsstellen der Metalle M und N mit den Leitungsdrähten in schmelzendem Eise befinden, so ist $t_0 = 0$ und wir erhalten dann die Formel

$$E = at + bt^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

welche thatsächlich bei vielen thermoelektrischen Elementen mit g nügender Genauigkeit das Gesetz der thermoelektromotorischen Kräf ausdrückt. Die Koeffizienten a und b müssen empirisch gefunde werden durch Vergleichung der Angaben des Galvanometers, die a Maſs für die Gröſsen E dienen, mit den Angaben eines anderen, berei verifizierten Temperaturmessers, wie z. B. eines Quecksilber- bez Gasthermometers.

Zur Bestimmung der Temperatur eines beliebigen Mediums wi die Lötstelle der Metalle M und N in dasselbe hineingebracht; die Ve bindungsstellen der Metalle mit den zum Galvanometer führend Leitungsdrähten werden dann mit schmelzendem Eise umgeben un darauf wird die Temperatur t nach der Formel (34) bestimmt A weitere Einzelheiten hier näher einzugehen dürfte überflüssig sein, u so mehr als die besprochene Methode gegenwärtig zur Messung hoh Temperaturen, von denen weiter unten in § 13 die Rede sein wir vielfach verwendet wird.

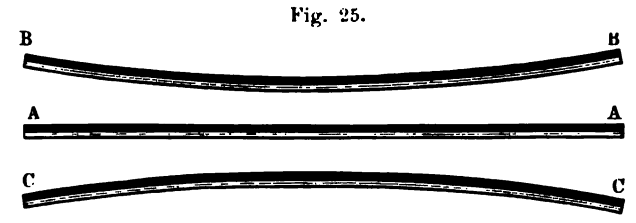
II. Der elektrische Widerstand aller Metalle ändert sich m der Temperatur. Kennt man nun die Beziehung zwischen diesen beid Gröſsen, wenn auch nur in Form einer empirischen Formel, Tabel oder graphischen Interpolationskurve, so kann man natürlich umgekeh den Widerstand eines Metallstückes, z. B. eines Metalldrahtes, d zweckmäßigerweise behufs Raumersparnis in Form einer Rolle au gespult ist, zur Temperaturmessung benutzen, indem man ihn in d Raum bringt, dessen Temperatur t bestimmt werden soll und sein Widerstand miſst. Wir werden auf diese Methode noch bei der B sprechung der Pyrometer zurückkommen. Auf analogem Prinzipe b ruht das Bolometer, welches schon in Bd. II beschrieben worden is

III. Meslin (1902) hat vorgeschlagen, die elektromotorische Kra des Elementes von Latimer Clark (Bd. IV, Normalelemente) als Ma der Temperatur desjenigen Raumes zu benutzen, in welchem das El ment sich befindet.

IV. Berthelot hat eine interessante Methode zur Bestimmun der Temperatur des Gases aus seinem Brechungskoeffizienten vorgeschlagen; der Vorzug dieser Methode besteht darin, daſs der Ei fluſs der Temperatur auf die Hülle gar keine Rolle spielt. Wir habe in Bd. II, S. 389 gesehen, daſs für ein gegebenes Gas $\frac{n-1}{d}$ (wo die Dichte des Gases bedeutet) konstant ist und seinen Wert beibehä auch wenn Druck und Temperatur sich ändern. Ein Lichtstrahl wir mit Hülfe einer dicken Jaminschen Platte (Bd. II, S. 746) in zwei Strahle zerlegt, welche durch zwei parallele, durch Glasplatten verschlosser und mit ein und demselben Gas gefüllte Röhren hindurchgehen. Bei Durchgang durch die Röhren interferieren die Strahlen (wir lassen hi Details bei Seite), wobei eine Reihe von Interferenzstreifen entsteh

Man merkt sich nun die Lage des zentralen Streifens, wenn das Gas sich in beiden Röhren unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur befindet. Darauf bringt man eine dieser Röhren mit ihrem mittleren Teile in das Medium, dessen Temperatur bestimmt werden soll, z. B. in ein besonderes Gefäfs, welches Dämpfe einer beliebigen siedenden Flüssigkeit enthält; die Enden der Röhren werden durch Wasser abgekühlt. Die Interferenzlinien verschieben sich, können aber durch Auspumpen des Gases aus der anderen Röhre in ihre frühere Lage zurückgebracht werden. Dann ist die Dichte des Gases in dieser zweiten Röhre gleich der mittleren Dichte des Gases in der ersten. Berthelot hat Formeln gegeben, um hieraus die Temperatur T der Mitte der ersten Röhre, wenn noch die Temperatur t der Enden derselben bekannt sind, zu berechnen. Versuche mit Alkohol, Wasser und Anilin ergaben gute Resultate; die gemessenen Temperaturen betrugen ungefähr 78, 100 und 184°.

Fig. 25.



V. Thermoskope, die auf der Beobachtung des Schmelzpunktes verschiedener leicht schmelzender Mischungen und Legierungen beruhen. Coleman hat eine Reihe von Mischungen von Wasser mit Glycerin, welche bei bestimmten Temperaturen zwischen — 37° und 0° erstarren und eine Reihe von Mischungen von Paraffin mit anderen Substanzen, welche zwischen + 5° und + 38° schmelzen, hergestellt. Nach der Nummer der Mischung, die gerade im Erstarren ist oder flüssig wird, kann man ein angenähertes Urteil über die Temperatur gewinnen.

VI. Eine Reihe von Apparaten beruht auf der Ausdehnung fester Körper und zwar hauptsächlich auf der ungleichen Ausdehnung verschiedener fester Körper.

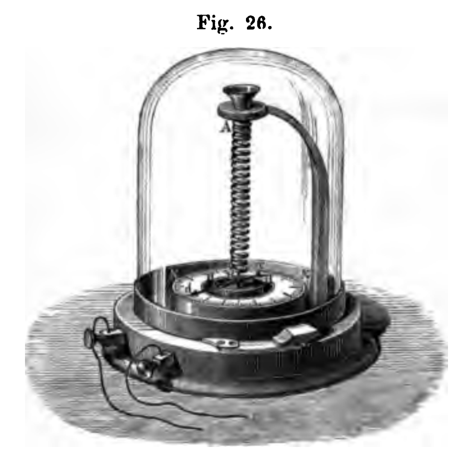
Legt man zwei Streifen aus verschiedenen Metallen aufeinander und lötet oder nietet sie der ganzen Länge nach zusammen, so dafs man einen geraden oder gekrümmten Streifen erhält, so ändert sich die Form dieses Streifens mit der Temperatur, da die beiden zusammengefügten Teile im allgemeinen sich nicht in gleicher Weise ausdehnen bezw. zusammenziehen. Der Streifen krümmt sich beim Erwärmen nach derjenigen Seite des Metalles mit dem kleineren Ausdehnungskoeffizienten, beim Abkühlen aber nach der entgegengesetzten Seite hin. In Fig. 25 stellt AA einen derartigen zusammengesetzten Streifen

dar, welcher bei einer gewissen Temperatur gerade ist. Bedeutet d
helle Streifen das Metall mit dem gröfseren Ausdehnungskoeffizient
so nimmt der ganze Streifen beim Erwärmen die Form *BB*, beim A
kühlen aber die Form *CC* an.

Statt zweier Metallstreifen können auch Streifen verwendet werd
von denen der eine aus Ebonit, der andere aus Elfenbein besteht.

In Fig. 26 ist das sogenannte metallische Thermometer von Br
guet dargestellt. Drei feine Streifen aus Silber, Gold und Platin si
der ganzen Länge nach zusammengelötet und zwar so, dafs der Go
streifen sich zwischen dem sich mehr ausdehnenden Silberstreifen u
dem sich weniger ausdehnenden Platinstreifen befindet. Der gar
Streifen, welcher sich beim Erwärmen nach der Seite des Platins l
zusammendreht, hat die Form einer Schraubenlinie. Er ist unter ei
Glasglocke mit dem einen Ende im Punkte *A* befestigt. An d
anderen Ende ist ein horizo
taler Zeiger angebracht, dess
Spitze sich bei Änderung d
Temperatur längs der Kre
skala *NN* bewegt; die Teilu
gen der letzteren sind na
Vergleichung mit den Angab
eines anderen Thermomete
z. B. eines Quecksilbertherm
meters, aufgetragen.

Fig. 26.



Es giebt eine grofse Za
verschiedenartiger Therm
meter und Thermograph
welche auf diesem Prinzi
beruhen. Thermographen we
den an meteorologischen St
tionen zu kontinuierlichen Registrierungen der Lufttemperatur benut

§ 12. Pyrometer. Messung hoher Temperaturen. Die App
rate, welche zur Messung hoher Temperaturen (z. B. über 300°) dien
werden Pyrometer genannt und der entsprechende Teil der expe
mentellen Physik heifst Pyrometrie. Nachdem dank den Arbeiten v
Guillaume, Chappuis, Thiesen, Pernet, Holborn und Day u.
die Thermometrie zwischen 0° und 100° einen so aufserordentlich
Grad von Vollkommenheit erreicht hat, hat sich das Interesse der Ph
siker mehr der Messung hoher Temperaturen zugewendet.

Zu verschiedenen Zeiten sind zahlreiche pyrometrische Method
von denen jedoch nur wenige einigermafsen zuverlässige Result
geben, in Vorschlag gebracht worden. Wir wollen in diesem Par
graphen eine kurze Übersicht über alle diese Methoden, mit Ausnahı

der optischen und der thermoelektrischen, geben, welche wir gesondert betrachten werden.

1. Das Quecksilberpyrometer. Da das Quecksilber bei 357° siedet, so schien es, dafs das Quecksilberthermometer nicht zur Messung von Temperaturen über 357° dienen könne. Person fand indes, dafs Hg erst bei 450° siedet, wenn es sich unter dem Druck von 4 Atmosphären befindet und bei 500°, wenn der Druck 30 Atmosphären beträgt. Auf Grund dieser Thatsache werden nun Thermometer konstruiert, in denen sich über dem Quecksilber ein chemisch indifferentes Gas befindet, z. B. Stickstoff, welches sich beim Steigen des Quecksilberfadens zusammenzieht und durch den ausgeübten Druck das Quecksilber am Sieden hindert. Namentlich die so angefertigten Thermometer aus schwer schmelzbarem Glase geben sehr genaue Resultate und verdienen vollkommen die Bezeichnung „Pyrometer“. In der Reichsanstalt zu Charlottenburg ist ein besonderer Apparat zur Vergleichung solcher Thermometer konstruiert worden; als Flüssigkeit dient eine geschmolzene Mischung von $NaNO_3$ und KNO_3 (Schmelzpunkt ungefähr 230°), welche erst bei 600° merklich zu verdampfen anfängt. Die Untersuchungen von Mahlke haben ergeben, dafs man mit Quecksilberthermometern Temperaturmessungen bis 500° und sogar höher, mit einer Genauigkeit bis zu 0,1° ausführen kann, wenn man die von ihm verbesserte Guillaumesche Methode zur Korrektion der Temperatur des vorstehenden Fadens (S. 50) in Anwendung bringt.

In Amerika konstruierte Niehls ein Quecksilberthermometer, welches Kohlensäuregas bei dem Druck von 20 Atmosphären enthielt und Temperaturmessungen bis 550° gestattet; in der Reichsanstalt zu Charlottenburg ist dieses Thermometer untersucht worden.

Einen bedeutenden Schritt vorwärts machte die Quecksilberpyrometrie durch die Erfindung der Bearbeitungsmethoden des Quarzglases. Es ist zu verschiedenen Zeiten versucht worden den Bergkrystall, der ja in völlig klaren Stücken vorkommt, durch Erweichen bei hoher Temperatur zur Herstellung von Gefäfsen zu benutzen, die bisher aus Glas gemacht wurden. Doch ist dies mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da gröfsere Stücke Quarz bei etwa 570° in kleine Stücke zersplittern. Heräus in Hanau ist es unter Mitwirkung von Kühn in Kassel (Firma Dr. Siebert und Kühn) zuerst gelungen aus Quarzglas, d. h. nichtkrystallinischem Bergkrystall, verschiedene Gefäfse zu formen. Es wird hierbei ein grofses Knallgasgebläse benutzt und die Temperatur der zu bearbeitenden Masse erreicht etwa 2000°.

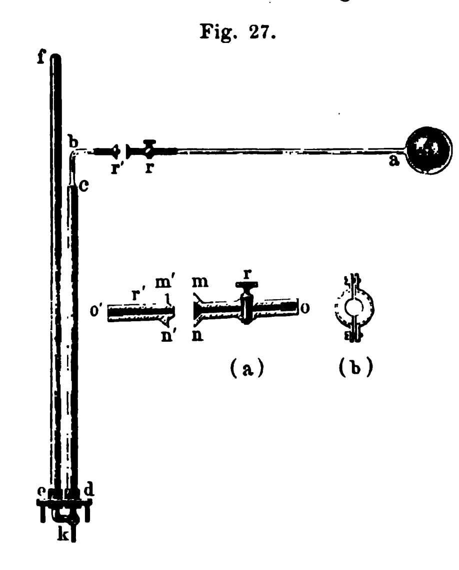
Thermometer aus Quarzglas zeigen keine wesentliche Depression, können hohen Temperaturen und den gröfsten plötzlichen Temperaturänderungen ohne Schaden ausgesetzt werden. Wie ich einer freundlichen Mitteilung des Herrn Kühn entnehme, hat derselbe (1903) ein Quarzthermometer konstruiert mit Nickelstabskala von etwa

35 cm Länge. Dasselbe zeigt von 300 bis 750°, wobei der Druck des Stickstoffs über dem Quecksilber bis 60 Atmosphären steigt. Ein ebensolches bis 710° gehendes Thermometer wurde von der Reichsanstalt geprüft und als richtig bis 710° befunden.

Früher hatte Dufour (1900) ein mit Zinn gefülltes Quarzthermometer konstruiert, welches zur Messung von Temperaturen bis 900° dienen kann.

II. Das Gaspyrometer. Pouillet hat zum ersten Male das Gasthermometer (S. 21) zur Bestimmung hoher Temperaturen benutzt, indem er das leicht schmelzbare Glas, aus dem gewöhnlich das Reservoir angefertigt wird, durch Platin ersetzte. Weiterhin hat Regnault das Luftthermometer zur Messung hoher Temperaturen verwendet, wobei er einige Änderungen an demselben vornahm. Das Reservoir *A* (Fig. 27) nebst der Röhre *ar* konnte vom Manometer *cdef* abgenommen werden; am Ende der Röhre befand sich der Hahn *r*. Regnault verfuhr folgendermafsen: das Reservoir *A* und die Röhre *ar* wurden mit trockenem Gase gefüllt; darauf wurde das Reservoir in das Medium gebracht, dessen Temperatur zu bestimmen war, wobei der Hahn *r* am Ende der Röhre offen blieb, so dafs das sich ausdehnende Gas aus dem Reservoir frei entweichen konnte. Nach einiger Zeit wurde der Hahn geschlossen, das Reservoir mit der Röhre aus dem Medium herausgenommen, in schmelzendes Eis gebracht und mit dem Manometer in Verbindung gesetzt. Die Art der Verbindung mittels einer Flansche mit Schrauben (*b*) ist aus den Zeichnungen (a) und (b) ersichtlich. Endlich wurde dann der Hahn geöffnet und das Quecksilber in dem mit dem Reservoir verbundenen Knie aufs neue bis zu dem oberen Strich gehoben, bis zu welchem es reichte, bevor es mit dem Reservoir in Verbindung gesetzt wurde. In dem anderen Knie stand es dann niedriger. Wir gehen hier nicht auf weitere Einzelheiten und auf die Formel ein, welche der Formel (10) auf S. 24 analog ist.

Fig. 27.



St. Claire-Deville und Troost haben in einer ganzen Reihe von Arbeiten dargethan, dafs Platin bei hohen Temperaturen für Gas durch-

lässig wird und demgemäfs als Material für das Reservoir des Gaspyrometers nicht taugt. Seit dieser Zeit fing man an, Reservoire aus Porzellan zu benutzen. Deville und Troost haben sich mit der Vervollkommnung des Pyrometers mit Porzellanreservoir beschäftigt und unter anderem die Eigenschaften des Porzellans aus Bayeux sehr sorgfältig untersucht.

Einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet brachten die Arbeiten von Holborn und Wien. Erstens benutzten sie ein längliches Porzellangefäfs, welches sich zur Aufnahme eines Thermoelementes eignete (vergl. § 13). Zweitens untersuchten sie den Einflufs der Glasur; es ergab sich, dafs es unzweckmäfsig war, die innere Seite des Gefäfses mit Glasur zu versehen, da letztere bei hohen Temperaturen verdampft; es wurde daher die Aufsenseite glasiert; endlich füllten sie das Reservoir mit so verdünntem Gase, dafs selbst bei den höchsten von ihnen erreichten Temperaturen (1400°) der Druck dieses Gases geringer als der atmosphärische Druck war. Demzufolge wird die geschmolzene Glasur durch den äufseren Druck in die Poren des Porzellans getrieben und, da letztere durch sie verschlossen werden, die äufsere Luft am Eindringen in das Innere des Reservoirs behindert. Ist aber der Druck im Inneren des Reservoirs gröfser als der Druck der Atmosphäre, so kann das Gas, indem es durch die Poren des Reservoirs dringt, auch leicht durch die flüssige Schicht der Glasur, die ungefähr bei 1000° schmilzt, hindurchgehen.

Da Porzellan bei 1500° weich wird, haben Holborn und Wien Versuche mit Reservoiren angestellt, die aus noch schwerer schmelzbarem Thon angefertigt und mit Stickstoff gefüllt waren.

Später vervollkommneten Holborn und Day (1899 bis 1901) noch weiter das Gaspyrometer. Sie gebrauchten drei verschiedene Reservoire: das erste bestand aus dem Jenaer Borosilikatglas 59''' und war für Temperaturen zwischen 200° und 500° bestimmt; das zweite bestand aus glasiertem Porzellan und das dritte aus einer Platiniridiumlegierung. P. Chappuis (1902) hat die Wärmeausdehnung des Porzellans genauer untersucht.

Travers und Jaquerod (1903) fanden, dafs Wasserstoff bei hohen Temperaturen Glas, Porzellan und sogar Kieselsäure reduciert. Sie schlugen daher vor, zur Messung sehr hoher Temperaturen Helium in Quarzgefäfsen zu benutzen.

III. Bestimmung der Dichte der Dämpfe. Statt der Beobachtung der Spannkraft des im Reservoir des Pyrometers befindlichen Gases kann durch Wägung die Dichte des Gases oder des Dampfes einer beliebigen, in das Reservoir gebrachten Substanz bestimmt werden.

Troost und Deville haben die Methode von Dumas (Bd. I, S. 412) angewandt; das Porzellangefäfs mit ausgezogener Öffnung (von

bekanntem Gewichte), welches ein wenig Jod enthält, wird in das Medium gebracht, dessen Temperatur bestimmt werden soll; der Überschufs an Jod verdampft. Nach einiger Zeit wird die Öffnung des Reservoirs zugeschmolzen, dann nimmt man es heraus, läfst es sich abkühlen und wägt es. Da die normale Dichte D der Joddämpfe bekannt ist, so läfst sich die gesuchte Temperatur x leicht bestimmen nach der Formel

$$d = 1{,}293 \left(\frac{H}{760} \cdot \frac{1 + kx}{1 + \alpha x} D - \frac{H'}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t} \right) v,$$

wo v das Volumen, k der Ausdehnungskoeffizient des Reservoirs ist; H ist der Druck der Atmosphäre und folglich auch der Joddämpfe in dem Momente, wo die Öffnung geschlossen wird; H' der Druck und t die Temperatur der Luft zu der Zeit, wo die erste Wägung des Reservoirs stattfand; α der Ausdehnungskoeffizient der Dämpfe und d die Differenz zwischen dem Gewichte des Reservoirs, welches Joddämpfe enthält und dem Gewichte desselben, nachdem es mit Luft angefüllt ist, ausgedrückt in Grammen.

Regnault nahm an Stelle von Jod Quecksilber und, als nach Beendigung des Versuches das Reservoir abgekühlt war, sammelte und wog er das flüssige Quecksilber, welches sich aus den Dämpfen gebildet hatte, die bei der Erhitzung im Reservoir geblieben waren.

Regnault füllte auch ein cylindrisches Gefäfs mit Wasserstoff die im Reservoir bei der zu bestimmenden Temperatur zurückgebliebene Wasserstoffmenge trieb er durch eine erhitzte, Kupferoxyd enthaltende Röhre und liefs darauf die gebildeten Wasserdämpfe sich in Schwefelsäure absorbieren. Aus der Gewichtszunahme konnte dann die im Reservoir verbliebene Menge Wasserstoff und hiernach auch die Temperatur desselben bestimmt werden.

V. Meyer und dessen Schüler haben ein pyrometrisches Verfahren ausgearbeitet, das auf der Methode der Bestimmung der Dampfdichte beruht, welche wir schon früher (Bd. I, S. 414) besprochen haben; dieses Verfahren ermöglicht Temperatur- und Dichtebestimmungen bis 1700°.

IV. Druck und Dissociation der Dämpfe. Nach Crafts kann das Sieden des Schwefels oder Quecksilbers unter Druck zu Temperaturbestimmungen dienen. Lamy konstruierte ein „Marmorpyrometer“, in dem die Spannung der Dissociation, d. h. die Spannung der sich ausscheidenden CO_2 als Mafs der Temperatur dient.

V. Mischungsmethode (kalorimetrische). Diese Methode, auf die wir noch später zurückkommen werden, dient gewöhnlich zur Bestimmung der Wärmekapazität mit Hülfe genauer Temperaturmessungen; sie kann aber, umgekehrt, auch zur Messung von Temperaturen dienen, wenn uns die Wärmekapazität der benutzten Körper

bekannt ist. P sei das Gewicht eines bestimmten Körpers M, z. B. eines Stückes Platin, Eisen u. s. w., c die Wärmekapazität der Substanz, aus der der Körper besteht, C die Wärmekapazität des Kalorimeters als Ganzes, d. h. des Metallgefäfses samt dem in ihm befindlichen Wasser, des Rührwerkes und des Thermometers, t sei die Temperatur des Wassers. Wir bringen den Körper M in das Medium, dessen Temperatur x zu bestimmen ist und tauchen ihn, sobald er diese Temperatur angenommen hat, rasch in das Wasser des Kalorimeters, welches sich bis zu einer gewissen Temperatur Θ erwärmt. In diesem Falle haben wir die Gleichung

$$Pc(x - \Theta) = C(\Theta - t) + A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

wo A die Wärmemenge bedeutet, die das Kalorimeter durch Ausstrahlung bis zum Momente der Ablesung der Temperatur Θ verloren hat. Weiter unten werden wir sehen, wie diese Gröfse bestimmt wird.

Bestimmungsversuche hoher Temperaturen mittels dieser Methode sind schon vor recht langer Zeit (seit 1802) gemacht worden. Pouillet hat (1836) zuerst diese Methode ausgearbeitet, indem er die Wärmekapazität des Platins, welches gewöhnlich für den Körper M benutzt wird, bis 1200° untersuchte. Pionchon ersetzte das Platin durch Eisen, dessen Wärmekapazität er untersuchte; man hat auch Ni und Quarz für M vorgeschlagen. Eine wesentliche Fehlerquelle liegt in dem Wärmeverlust, den der Körper beim Überführen aus dem Erwärmungsapparat in das Wasser des Kalorimeters erleidet.

VI. Die Änderung der Dimensionen fester Körper. Es giebt eine grofse Zahl von Pyrometern, die auf der Ausdehnung fester Körper bei steigender Temperatur basieren und technischen Zwecken dienen, bei denen keine besondere Genauigkeit der Messung hoher Temperaturen erforderlich ist. In neuester Zeit haben sich Le Chatelier, Pionchon und Seliwanow mit dieser Frage beschäftigt. Le Chatelier untersuchte die Ausdehnung verschiedener Metalle, des Porzellans, des Quarzes und anderer Substanzen bei hohen Temperaturen; Pionchon versuchte die Methode von Fizeau (s. Kap. III) auf die Messung hoher Temperaturen anzuwenden und Seliwanow untersuchte die Ausdehnung des Platins.

Eines gewissen Rufes erfreute sich eine Zeitlang das Wegdwoodsche Pyrometer, dessen Konstruktion auf der Eigenschaft ungeglühter Thoncylinder beruhte, beim Erhitzen ihren Durchmesser zu verringern. Dieses Pyrometer vermag indes nicht einmal annähernd genaue Angaben zu liefern, da die Verringerung des Durchmessers nicht allein von der Temperatur, bis zu welcher der Cylinder erhitzt wird, sondern auch von der Dauer der Erhitzung abhängt.

VII. Schmelzen und Sieden der Körper. Eine Reihe reiner Metalle, Legierungen oder anderer Körper, welche bei verschiedenen

Temperaturen schmelzen, können Hinweise auf die Temperatur ei Mediums liefern; einen derartigen Hinweis erhält man ebenfalls, w man das Sieden bestimmter Flüssigkeiten beobachtet, besonders w dabei der äufsere Druck geändert wird.

Die erste Methode wurde von Prinsep angewandt, indem er e Serie von Legierungen Au-Ag, Pt-Ag und Au-Pt herstellte; App benutzte eine Reihe von Legierungen aus Kupfer und Zinn. Seg hat eine Reihe von Mischungen hergestellt, welche aus Quarz, F spat, Kreide, Kaolin und verschiedenen Oxyden bestehen und de Erweichungspunkte (bei denen vertikale, konisch geformte Massen s seitwärts umbiegen) zwischen 600° und 1800° um je voneinander entfernt liegen.

Fig. 28.

Ein interessantes Verfahren zur Bestimmung ho Schmelzpunkte hat Joly mittels eines von ihm konstruier Apparates, den er Meldometer benannte, vorgeschlag ein Platindraht wird durch einen sich stetig verstärken Strom erhitzt, bis die auf denselben gelegte sehr geri Menge einer Substanz schmilzt. Die Kalibrierung wird Hülfe von Substanzen vorgenommen, deren Schmelzpun bekannt sind. Man mifst die Stromstärke oder die V längerung des Drahtes. Ramsay und Eumorphopo los haben gezeigt, dafs dieser Apparat bequem ist u genaue Resultate liefert.

VIII. Der elektrische Widerstand eines Drah kann als Mafs der Temperatur dienen, bis zu welcher je erwärmt ist. Hierauf basiert die Konstruktion einer gan Reihe von Pyrometern. Diese Methode ist eng verknü mit den Arbeiten, die der Frage der Abhängigkeit des Wid standes R eines gegebenen Leiters von der Temperatu gewidmet waren. Diese Frage wird in Bd. IV genauer l handelt werden. Die Untersuchungen von Callendar haben gezei dafs man für einige Metalle setzen kann

$$R_t = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3$$

wo R_0 und R_t die Widerstände bei 0° und bei t^0, α und β konsta Koeffizienten sind.

Besonders verbreitet ist das Siemenssche Pyrometer, welches Fig. 28 abgebildet ist. Ein Platindraht ist um einen feuerfest Cylinder gewickelt und an kupferne Leitungsdrähte angelötet; ein einem Ende geschlossener Platincylinder umschliefst den Platindrah derselbe ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, auf einen Eisencylind aufgesetzt. Die wichtige Frage, ob starke Erhitzungen etwa eine b ständige Änderung im Widerstande des Drahtes hervorrufen, ist Jahre 1870 von einer besonderen Komission der Britischen Associati

untersucht worden (s. unten). Der Draht selbst wurde in einen der Zweige der Wheatstoneschen Brücke eingeschaltet. Siemens hat später seinen Apparat derartig umgestaltet, dafs er in gewissen Fällen auch zu Messungen nicht hoher Temperaturen geeignet ist. Bei den Temperaturmessungen in grofsen Tiefen der Oceane hat er gute Dienste geleistet.

Die Methode ist besonders eingehend von Callendar untersucht worden. Er zeigte, dafs wiederholte Erhitzungen den Widerstand eines aus völlig reinem Platin bestehenden Drahtes nicht ändern, dafs man also bei jedesmaliger Rückkehr zu derselben Temperatur stets denselben Widerstand erhält. Callendar hat die Angaben des Pyrometers mit denen des Gasthermometers verglichen, indem er den Draht des Pyrometers in das Reservoir des letzteren brachte. Er fand, wenn man statt (36) die lineare Funktion

$$R_t = R_0 (1 + \alpha t) \quad \ldots \ldots \quad (37)$$

setzt, nach welcher

$$t = 100 \frac{R_t - R_0}{R_{100} - R_0} \quad \ldots \ldots \quad (38)$$

dafs man die wahre Temperatur T nach der Formel

$$T = t + \sigma \left[\left(\frac{t}{100} \right)^2 - \frac{t}{100} \right] \quad \ldots \ldots \quad (39)$$

erhält, wo σ eine konstante Zahl ist, die sich für den gegebenen Draht bestimmen läfst und in der Nähe von 1,54 liegt. Griffiths fand, dafs die Formeln (38) und (39) noch genauer sind als Callendar selbst voraussetzte. Der Draht in den Callendarschen Pyrometern war auf Asbestpapier aufgewickelt. Zur Bestimmung von σ empfehlen Callendar und Griffiths Beobachtungen in Schwefeldämpfen, dessen Siedepunkt $444{,}53^0 + 0{,}082^0 h$ bei einem Druck von $760 + h$ mm ist. Holborn und Wien finden indes, dafs die Formel von Callendar nicht genau sei, was Callendar in späteren sehr eingehenden Arbeiten (1899) wieder bestritt.

Braun hat ebenfalls das Platinpyrometer untersucht, indem er es mit einem Gaspyrometer verglich, dessen Reservoir aus Porzellan angefertigt war. Weitere Untersuchungen wurden von Dewar und Fleming. Heycock und Neville, Tory, Chree (1900), und von Dickson (1897) angestellt, von denen letzterer die Formel $(R + a)^2 = p(t + b)$ vorschlug, in der a, b und p konstante Zahlen sind und die mit den verschiedenen Beobachtungen der obengenannten Forscher gut übereinstimmt.

Ferner haben P. Chappuis und Harker (1900) das Platinthermometer untersucht. Sie fanden die Formel (39) von Callendar bestätigt und für σ den Wert 1,54 bei Temperaturen zwischen -23^0 und $+45^0$; bei höheren Temperaturen bis 100^0 giebt jene Formel

kleine Abweichungen von etwa 0,01°. Als dritten Fundamentalpunk vollkommen brauchbar finden sie die Temperatur des siedende Schwefels $t = 445,27°$.

Holborn (1901) hat die Angaben von Platinwiderständen direk mit denen des Wasserstoffthermometers verglichen. Er findet au seinen Beobachtungen die Formel

$$R_t = R_0 (1 + 0,003\,934\,t - 0,000\,000\,988\,t^2).$$

Im Jahre 1896 wurde von Appleyard ein Platinpyrometer kon struiert, in welchem die Temperatur durch den Widerstand eines Platin drahtes gemessen wird, und die Ablesungen an der Wheatstonesche Brücke unmittelbar die Temperaturen ergeben.

Eine Vergleichung des Platinpyrometers von Griffiths mit der Quecksilberthermometer, welches Rowland bei seinen Arbeiten be nutzte, wurde von Waidner und Mallory ausgeführt.

IX. Akustische Methoden. Wir haben in Bd. II, S. 29 ge sehen, dafs die Schallgeschwindigkeit V in Gasen bei der Tempe ratur t^0 durch die Formel

$$V = V_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

ausgedrückt wird, wo V_0 die Geschwindigkeit bei 0° und $\alpha = 0,003$6 den Ausdehnungskoeffizienten der Gase bedeutet. Wenn eine an eine Ende geschlossene Röhre die Länge l_0 bei 0° hat, so giebt sie bei (einen Ton, dessen Schwingungszahl N_0 gleich ist

$$N_0 = \frac{V_0}{2\,l_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4$$

Bei t^0 giebt sie einen Ton, dessen Schwingungszahl N gleich i

$$N = \frac{V}{2\,l} = \frac{V_0 \sqrt{1 + \alpha t}}{2\,l_0 (1 + \beta t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4$$

wo β der Koeffizient der linearen Ausdehnung der Substanz ist, a der die Röhre besteht. Indem man N_0 und N mifst, kann man d gesuchte t finden. Diese pyrometrische Methode ist von Cagniar Latour, Chantard und später von A. M. Meyer vorgeschlag worden. In neuester Zeit hat S. Tolver-Preston die Frage d akustischen Messung der Temperatur untersucht.

Quincke hat (1897) ein akustisches Thermometer konstruie das auf der Messung der Wellenlänge des Tones in der Röhre, der Temperatur bestimmt werden soll, beruht. Die Länge der Welle wi nach der Methode, die auf der Interferenz des Schalles basiert, l stimmt; der Apparat selbst erinnert bezüglich seiner Konstruktion die Interferenzapparate von Quincke und König, die in Bd. II, S. beschrieben sind.

§ 13. **Optische Pyrometrie.** Unter diesem Namen wollen wir diejenigen pyrometrischen Methoden zusammenfassen, bei denen aus der Lichtemission die Temperatur des leuchtenden Körpers bestimmt wird.

Nur die optische Methode von D. Berthelot beruht auf einem anderen Prinzip, und zwar ist dasselbe identisch mit dem, welches er zur Messung niedriger Temperaturen benutzte (S. 62). Der dort beschriebene Apparat mufste jedoch wesentlich umgestaltet werden, damit er zur Messung hoher Temperaturen geeignet wurde; so ersetzte er die eine der früher erwähnten Glasröhren durch eine Porzellanröhre, an welche Verlängerungen aus Platinröhren und weiterhin aus Messingröhren angebracht wurden. Die letzteren tragen die Glasplatten und werden durch einen Wasserstrom gekühlt. Mit diesem Apparat konnte D. Berthelot die Siedepunkte von Selen, Kadmium und Zink und die Schmelzpunkte von Silber und Gold bestimmen.

Wir gehen zu den eigentlichen optischen Pyrometern über und beginnen mit einigen älteren Arbeiten, bei welchen aus der Farbe und dem Spektrum ein Schlufs auf die Temperatur des Licht emittierenden Körpers gezogen wurde.

Pouillet hat die Temperatur glühenden Platins mit Hülfe des Luftthermometers gemessen und eine kleine Tabelle zusammengestellt, in der die Farbe des Platins bei verschiedenen Temperaturen angegeben ist.

Becquerel hat in einer umfangreichen Arbeit die photometrische Pyrometrie zu begründen versucht, indem er die von einem erhitzten Körper ausgehende und durch rotes, grünes und blaues Glas durchgelassene Lichtstärke mafs. Er fand, dafs von allen undurchsichtigen Körpern bei gleichen Temperaturen gleiches Licht ausgeht. Dieses Resultat ist später von Crova bestätigt worden. Violle, Le Chatelier, Bezold u. a. haben die Temperatur und Lichtstärke erhitzter Körper miteinander verglichen. Gladstone und Dewar verglichen die Temperatur mit dem allgemeinen Charakter des Spektrums, Fievez mit der Länge des Spektrums, welches sich mit wechselnder Temperatur vergröfsert.

Eine ganz neue Ära der optischen Pyrometrie begann 1899, als die im Bd. II ausführlich besprochenen Strahlungsgesetze den Temperaturmessungen zu Grunde gelegt wurden. Wir wollen kurz das Notwendige wiederholen. Die Strahlungsintensität $E(\lambda, T)$ eines absolut schwarzen, d. h. alle Strahlen absorbierenden Körpers, als Funktion der Wellenlänge λ und der absoluten Temperatur T, wurde eine Zeitlang durch die Wiensche Formel

$$E(\lambda, T) = C\lambda^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

ausgedrückt. Wie wir sahen, kann diese Formel nicht als allgemein

gültig angesehen werden und mufs sie durch die Formel von Planc oder durch die von Lummer und Jahnke ersetzt werden. Innerhal des sichtbaren Strahlengebietes und bis zu den höchsten Temper turen (nach Lummer bis 5000°) kann man aber die Wiensche Form ohne weiteres anwenden. Dieselbe ergiebt

$$lg\,E = \gamma - \frac{c}{\lambda T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42,$$

wo γ von T unabhängig ist und lg den natürlichen Logarithmus b deutet. In Bd. II waren ferner folgende Gesetze besprochen worde

Das Wiensche Gesetz:

$$\lambda_m T = A = \begin{cases} 2940 \text{ (abs. schw. Körper)} \\ 2626 \text{ (Platin)} \end{cases} \quad . \quad . \quad . \quad (4$$

Hier bedeutet λ_m diejenige Wellenlänge, für welche die Intensit E bei der Temperatur T ein Maximum ist. Dies Maximum E_m genü bei dem schwarzen Körper, dem zweiten Wienschen Gesetz:

$$E_m = B T^5 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43,$$

wo B eine Konstante ist.

Das Stefansche Gesetz für die Gesamtstrahlung eines absol schwarzen Körpers:

$$\int_0^\infty E(\lambda, T)\,d\lambda = C T^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4$$

Die Konstanten c und A in (42) und (43) sind durch die Gl chung

$$c = 5\,\lambda_m T = 5\,A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4$$

verbunden.

Wir wollen noch daran erinnern, dafs die Strahlung ein jeden Körpers, der von einer undurchdringlichen Hülle u geben ist, mit der Strahlung eines absolut schwarzen Kö pers identisch ist, vorausgesetzt, dafs die Hülle und alle in ihr b findlichen Körper sich bei der gleichen Temperatur befinden.

Wir teilen die sämtlichen, zur optischen Pyrometrie gehörig Arbeiten in mehrere Gruppen:

I. Die Arbeiten von Wanner (1900 bis 1901) und das A sorptionspyrometer von Fery (1904). Dieser Forscher hat e Pyrometer konstruiert, dessen Theorie sich auf die Formel (42, stützt. Sind E_0 und T_0 zwei zusammengehörige Werte, so giebt die Formel

$$lg\,\frac{E}{E_0} = \frac{c}{\lambda}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46$$

Auf Grund der Formeln (43) und (45) setzt Wanner $c = 1450$(Das Pyrometer von Wanner ist so konstruiert, dafs nur Strahlen vo

der Wellenlänge $\lambda = 0{,}6563\,\mu$ in dasselbe gelangen; es ist wesentlich ein Spektralphotometer und dient direkt zur Vergleichung zweier Intensitäten E und E_0. Die Intensität E_0 wird von einer kleinen Glühlampe (6 Volt) geliefert, wobei die Konstanz von E_0 durch Vergleich mit einer Amylacetatlampe geprüft wird. Die der Intensität E_0 zugehörige Temperatur T_0 wird durch Vergleich mit der Strahlung eines schwarzen Körpers ein für allemal bestimmt. Da c, λ_0 und T_0 bekannt sind, giebt (46) die gesuchte Temperatur T eines Körpers, wenn $E:E_0$ photometrisch bestimmt werden. Dies Pyrometer kann dazu dienen, die Temperatur z. B. in Hochöfen zu bestimmen und überhaupt in allen Fällen, wo man annehmen darf, dafs die Strahlung des Körpers sich nicht wesentlich von derjenigen eines schwarzen Körpers unterscheidet.

Auf wesentlich ähnlichem Prinzip beruht das von Fery (1904) konstruierte Absorptionspyrometer. Auf Grund der Formel (42) kann für ein gegebenes λ (bestimmt durch ein rotes Glas) die Intensität J in der Form

$$J = A e^{-\frac{a}{T}} \quad \dots\dots\dots \quad (46,\text{a})$$

geschrieben werden. Diese Intensität wird nun durch eine absorbierende Schicht von der variablen, mefsbaren Dicke x gleich der Intensität i einer konstanten Vergleichsquelle gemacht. Es ist dann i von der Form

$$i = J e^{-bx} \quad \dots\dots\dots \quad (46,\text{b})$$

wo b der Absorptionskoeffizient jener Schicht ist. Aus (46, a) und (46, b) folgt, dafs x und $1:T$ durch eine lineare Gleichung von der Form

$$x = p - \frac{q}{T} \quad \dots\dots\dots \quad (46,\text{c})$$

verbunden sind. Hat man p und q empirisch bestimmt, so kann diese Gleichung dazu dienen, um T zu finden, wenn die Gröfse x gemessen wurde. Die Schicht x wird durch zwei keilförmige, verschiebbare Platten gebildet, ähnlich wie in Kompensatoren, welche in verschiedenen optischen Instrumenten gebraucht werden.

II. Methoden, die auf der Benutzung der Formel $\lambda_m T = A$ beruhen. W. A. Michelson (in Moskau) war der erste (1887), welcher eine Temperaturmessung ausführte, indem er die Wellenlänge λ_m bestimmte, welche der maximalen Intensität E entspricht. Doch führte, wie wir sahen (Bd. II), die von ihm aufgestellte Formel für $E(\lambda, T)$ zu der Beziehung $\lambda_m^2 T = Const.$, welche gegenwärtig nicht mehr als richtig angesehen werden kann.

Lummer und Pringsheim (1899), Wanner (1900) und Stewart (1901) haben die richtige Formel $\lambda_m T = A = Const.$ benutzt, um die Temperatur T strahlender Körper zu bestimmen. Da für den schwarzen Körper $A = 2940$, für Platin $A = 2626$ ist, so ist es sehr

wahrscheinlich, dafs auch für andere Körper die Beziehung $\lambda_m T = Const.$ gilt und A einen Mittelwert zwischen den beiden obigen besitzt. Man kann daher durch Bestimmung des Wertes λ_m entscheiden, ob irgend ein Körper dem schwarzen Körper oder dem Platin näher kommt. Aus den Formeln

$$T = \frac{2940}{\lambda_m} \quad \text{und} \quad T = \frac{2626}{\lambda_m}$$

wird man wohl jedenfalls zwei Grenzwerte für T finden. Auf diese Weise bestimmten Lummer und Pringsheim (1899) Grenzwerte für die absoluten Temperaturen verschiedener Lichtquellen (Bogenlampe 3750° bis 4200°, Nernstlampe 2200° bis 2450°, Auerlampe 2200° bis 2450° u. a.). Die Energieverteilung mafsen sie mit dem Bolometer (Bd. II, S. 163).

Im Sonnenspektrum befindet sich das Maximum der Intensität etwa bei den gelben Strahlen; setzt man $\lambda_m = 0{,}5\,\mu$, so erhält man für die Temperatur der Sonne rund 6000°.

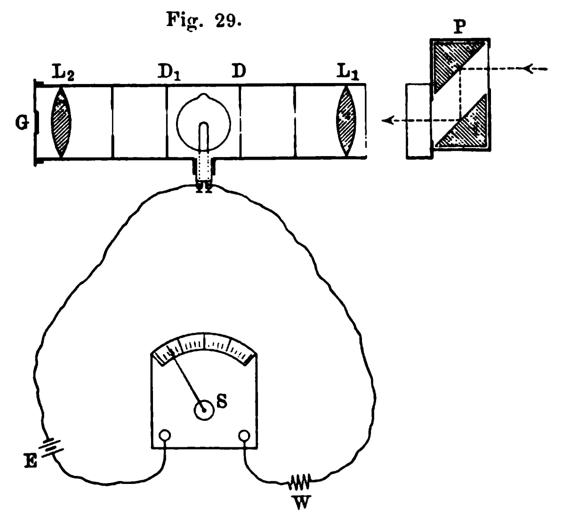
In einer späteren Arbeit (1901) zeigten Lummer und Pringsheim, auf welche Weise die Wannersche spektralphotometrische Methode (s. I) mit dem soeben beschriebenen bolometrischen zu kombinieren ist, um für die gesuchte Temperatur engere Grenzen zu erhalten. In demselben Jahre konstruierte Lummer sein Interferenzphoto- und Pyrometer, welches in Bd. II, S. 614 abgebildet und als Photometer beschrieben war. Da man mit Hülfe desselben das Verhältnis $E : E_0$ in (46) messen kann, so kann es offenbar auch dazu dienen, T zu bestimmen und also die Rolle eines Pyrometers zu spielen.

Die Anwendbarkeit der Formel $\lambda_m T = A$ zur Bestimmung von Flammentemperaturen untersuchten Lummer und Pringsheim (1902) und Stewart (1902). Letzterer glaubt, dafs diese Formel für Flammen wohl gültig sei; er findet für leuchtende Flammen $A = 2280$.

III. Das Pyrometer von Holborn und Kurlbaum. Dasselbe besteht aus einem Fernrohr (Fig. 29), dessen Objektiv L_1 hinter der Öffnung des Diaphragmas D ein Bild der glühenden Fläche erzeugt, deren Temperatur gemessen werden soll. An derselben Stelle befindet sich der Kohlenfaden einer Glühlampe (6 Volt), welche in der Zeichnung um 90° gedreht dargestellt ist. Durch das Okular L_2 wird der Kohlenfaden und die glühende Fläche betrachtet. Durch Änderung des Widerstandes W im Schliefsungskreis, in welchem die elektromotorische Kraft E wirkt, wird die Lampe so hoch erhitzt, dafs sie auf dem hellen Hintergrunde, von welchem sie sich anfangs dunkel abhebt, gerade verschwindet. Die entsprechende Stromstärke wird in S (Präzisionsamperemeter) gemessen. Bei Temperaturen von 600° bis 800° wird direkt gemessen; über 800° wird ein rotes Glas vor das Okular geschoben. Der Widerstand W ist auf der Tragsäule des Fernrohrs mon-

tiert und kann durch einfaches Drehen eines Ringes verändert werden. Die Kalibrierung des Instrumentes geschieht vermittelst des schwarzen Körpers (Bd. II, S. 221), dessen Temperatur durch ein Thermoelement gemessen wird. Auf diese Weise erhält man die zu jeder in S abgelesenen Stromstärke gehörige Temperatur bis 1500°; auf der Skala von S sind die Temperaturen direkt angegeben. Ist die zu messende Temperatur höher, so muſs das Licht geschwächt werden. Dazu können Rauchgläser dienen oder eine zweimalige Reflexion an Prismen (P in Fig. 29) oder auch drei Reflexionen. Der Schwächungskoeffizient φ wird ein für allemal durch eine Beobachtung am schwarzen Körper, nach der aus (46) folgenden Formel

Fig. 29.



$$lg\,\varphi = \frac{c}{\lambda}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad \cdots\cdots \quad (47)$$

bestimmt. Hier ist $c = 14500$, $\lambda = 0{,}643$ (rotes Glas), T_0 die am Fernrohr abgelesene „geschwächte" Temperatur und T die wahre Temperatur des schwarzen Körpers. Ist φ bekannt, so giebt obige Formel das gesuchte T, wenn am Pyrometer die Temperatur T_0 abgelesen wurde. Bei zwei Reflexionen kann man bis 2800° gehen, bei drei Reflexionen bis 6000°, während die Glühlampe nur bis 1500° (T_0) getrieben wird. Nernst (1903) benutzte dasselbe Prinzip, um hohe Temperaturen mit einem ähnlich konstruierten Pyrometer zu messen.

Kurlbaum benutzte das oben beschriebene Pyrometer, um Flammentemperaturen zu messen (1902); seine Methode wurde von Lummer angegriffen, von ihm verteidigt (1903). Wir begnügen uns mit der Angabe der betreffenden Litteratur.

IV. Das Gesetz von Stefan. Stefan (1879) selbst war der erste, der auf Grund des von ihm aufgestellten Gesetzes die Temperatur T der Sonne zu berechnen suchte. Eine Neuberechnung führte Warburg (1899) aus; er fand $T = 6490°$.

Sodann hat Fery (1902) in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, wie auf Grund des Stefanschen Gesetzes Temperaturmessungen ausgeführt

werden können unter Verhältnissen, bei denen die Strahlung des be
treffenden Körpers als schwarze Strahlung angenommen werden kann
Er konstruierte ein einfaches Pyrometer in Form eines Fernrohres
Im Fokus des Objektivs (aus Flufsspat) befindet sich die Lötstell
eines Thermoelementes (Eisen — Konstantan); gemessen wird also di
Stärke des thermoelektrischen Stromes. In einem elektrischen Ofen
befindet sich ein Stück Thon, dessen offenbar schwarze Strahlung zu
Kalibrierung des Pyrometers dient; die Temperatur des Ofens wir
durch ein Le Chateliersches Thermoelement (Platin — Platiniridium
Bd. IV) gemessen. Das Stefansche Gesetz wurde zwischen 900° un
1500° bestätigt. Mit diesem Pyrometer mafs Fery die Temperature
glühender Körper, besonders verschiedene Oxyde, später (1903) auc
die von Flammen. Zugleich mafs er die Strahlung dieser Körper mi
einem Apparat, welcher mit dem oben beschriebenen von Holborn
und Kurlbaum vollkommen identisch ist.

V. Die strahlentheoretische Temperaturskala. Anfang
1903 erschien eine äufserst interessante Arbeit von Lummer und
Kurlbaum, in welcher endgültig gezeigt wurde, dafs auf Grund der
Strahlungsgesetze mindestens nach drei Methoden absolute Tempera
turen bis 2300° gemessen werden können, wodurch das bisherige
Gebiet der exakten Temperaturmessung (mit dem Gasthermo
meter) um 1000° erweitert wird. Sie benutzten gleichzeitig drei
Mefsapparate:

1. Ein Flächenbolometer, um die Gesamtstrahlung (44)
zu messen, welche dem Stefanschen Gesetze folgt.

2. Ein Spektralbolometer, um die Energiekurve $E(\lambda, T)$ zu
bestimmen. Diese giebt λ_m und E_m; der Wert von $\lambda = \lambda_m$, für
welchen E den Maximumwert E_m erhält, läfst sich aber schwer genau
bestimmen. Die Formel (43) $\lambda_m T = A$ wurde daher gar nicht be
nutzt, wohl aber die Formel (43, a) für das Energiemaximum.

3. Ein Spektralphotometer, um die Helligkeit für fünf ver
schiedene λ und zwar 0,62 — 0,59 — 0,55 — 0,51 — 0,49 μ zu messen
Aus (42) oder einer anderen für das sichtbare Gebiet gültigen Glei
chung (s. Bd. II) kann T berechnet werden, wenn für ein gegebenes λ
die Helligkeit E beobachtet wird.

Für die drei Apparate werden zuerst die Proportionalitätsfaktoren
vermittelst eines glühenden schwarzen Körpers bestimmt, dessen Tem
peratur mit einem Thermoelement bestimmt wurde. Hierauf wurde
der schwarze Körper auf eine viel höhere Temperatur (bis etwa 2325°)
gebracht und dieselbe nach den drei Methoden gemessen.

Es ergaben die Messungen der Gesamtstrahlung im Mittel 2330°
des Energiemaximums 2325°, der Helligkeit 2320°.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs es möglich ist, auf Grund der
Strahlungsgesetze eine praktisch ausführbare Temperaturskala zu

konstruieren. Setzt man die Temperatur proportional der vierten Wurzel aus der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers und nimmt an, daſs die Temperaturdifferenz zwischen Gefrier- und Siedepunkt des Wassers 100° sei, so erhält man eine Skala, welche identisch ist mit der idealen gasthermometrischen Skala und mit der theoretischen, praktisch aber nicht konstruierbaren Skala von Thomson.

Fig. 30.

c a b f k l m

§ 14. Thermoelektrische Pyrometer. Auf S. 62 haben wir erwähnt, worin die thermoelektrische Methode der Temperaturmessung besteht. Die Anwendbarkeit derselben auf hohe Temperaturen wurde durch die Arbeiten von Le Chatelier, Barus, Holborn und Wien und anderer nachgewiesen. Auf S. 61 ist die Formel (33) von Avenarius angeführt, welche die thermoelektromotorische Kraft ergiebt, wenn sich die Lötstellen bei den Temperaturen t_0 und t befinden; bei $t_0 = 0^0$ haben wir die einfachere Formel (34), S. 61.

Pouillet war der erste, der das Thermoelement Fe—Pt zur Messung hoher Temperaturen benutzte. Die eiserne Röhre (Fig. 30) baf ist an einem Ende durch den eisernen Boden c geschlossen; an der Mitte dieses Bodens ist ein Platindraht angelötet, welcher der Achse der Röhre entlang geht; letztere ist mit Magnesia oder Asbest gefüllt, damit der Platindraht nicht mit der Innenwand der Röhre in Berührung komme. Das Ende des Platindrahtes ist mit der Klemmschraube l verbunden; eine andere Klemme m steht mit der Röhre selbst in Verbindung. Mit Hülfe dieser Klemmen wird das Pyrometer in einen Schlieſsungskreis eingeschaltet, in der sich ein Galvanometer befindet. Das Ende des Rohres, an dem sich die Lötstelle befindet, wird in das Medium gebracht, dessen Temperatur bestimmt werden soll. Jolly benutzte das Paar Pt—Cu, Regnault und Rosetti wiederum Pt—Fe, ohne dabei gute Resultate zu erzielen.

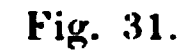
Im Jahre 1863 erschien die groſse Arbeit von Becquerel, welcher das Element Pt—Pd untersucht hatte. Er stellte eine dünne Porzellanröhre ab (Fig. 31 a. f. S.) in eine breitere Porzellanröhre AB. Durch die dünne Röhre war ein Palladiumdraht m, auſserhalb derselben, aber im Inneren der breiten Röhre, ein Platindraht n durchgeführt. Die Enden der beiden Drähte waren zusammengedreht. Beide Drähte sind durch Leitungsdrähte mit einem Galvanometer verbunden, die Verbindungsstellen aber befinden sich in gebogenen Glasröhren, welche von einem Gefäſse mit schmelzendem Eise umgeben sind. Die Röhre AB wurde derart in einen Ofen gesetzt, daſs die Mitte derselben, wo

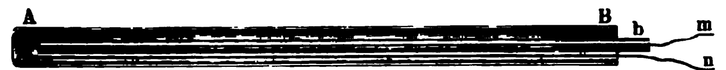
sich die Verbindungsstelle der Drähte von Pt — Pd befand, der gröfsten Erhitzung ausgesetzt wurde.

Becquerel kalibrierte die Angaben seines Pyrometers mittels eines Luftpyrometers, dessen Porzellanreservoir in die Röhre AB und zwar durch das offene Ende B derselben, hineingefügt wurde. Es erwies sich, dafs die Beziehung zwischen der Temperatur t und der Stärke J des Thermostroms durch eine empirische Formel von der Form

$$lg\,J = A + B\,lg\,t + \frac{C}{t}$$

dargestellt wird. Becquerel benutzte sein Pyrometer zur Bestimmung der Schmelzpunkte von Metallen; hierauf kommen wir übrigens später zurück.


Fig. 31.



Schinz untersuchte sehr genau das thermoelektrische Paar Fe—Pt indem er zur Kalibrierung desselben ein Stickstoffpyrometer konstruiert dessen Reservoir aus einem eisernen Cylinder bestand, dessen eine Ende mit einem Manometer verbunden war. Am anderen Ende wa in den Boden des Cylinders eine Röhre eingelassen, deren inneres ge schlossenes Ende sich in der Nähe des Zentrums des Reservoires be fand. In diese Röhre wurde das Paar Fe — Pt eingeführt, so dafs di Lötstelle sich gerade im Zentrum des Reservoirs, jedoch nicht in de dasselbe erfüllenden Gase befand. Von anderen Arbeiten wären di Untersuchungen von Tait, Braun u. a. zu nennen.

Die thermoelektrische Pyrometrie wurde aufs neue gefördert dur die Arbeiten von Le Chatelier, welcher ein Paar aus Platin und ein Legierung von Platin mit 10 Proz. Rhodium untersuchte. Zur Kal brierung benutzte er eine Reihe von Schmelz- und Siedepunkte welche teilweise früher von Violle bestimmt waren. Diese Zahlen si folgende: Wasser 100°, geschmolzenes Blei 323°, Hg 358°, Zn 41 S 448°, Se 665°, Ag 945°, Au 1045°, Cu 1054°, Pd 1500° und 1775°. Er fand, dafs sich das Element Pt — (Pt, Rh) durch besonde Beständigkeit auszeichnete, d. h. dafs es auch nach mehrfachen E hitzungen die nämliche elektromotorische Kraft e ergiebt, wenn m zu der früheren Temperatur der Lötstelle zurückkehrt. Die Form von Avenarius giebt die Beobachtungen jedoch nicht genau wiede bei 300° ist die entsprechende Formel komplizierter, dagegen ka man wohl zwischen 300° und 1200° $e = A + Bt$ setzen, wo A u B konstante Zahlen sind. Le Chatelier ist der Ansicht, dafs m mit Hülfe seines Elementes die Temperatur bis zu 1200° mit eine Fehler von ungefähr 10° messen könne.

Barus hat eine umfangreiche Untersuchung eines thermoelektrischen Pyrometers angestellt, bei dem der eine Draht aus Platin, der andere aus einer Legierung von Platin mit 20 Proz. Iridium besteht. Die Hälfte seines Werkes über Pyrometrie ist der Beschreibung und der Methode der Kalibrierung dieses Pyrometers, sowie dem Vergleiche desselben mit dem von Le Chatelier empfohlenen Paare gewidmet. Barus hat drei Arten von Apparaten, welche zur Kalibrierung des Elementes dienen, genau beschrieben. Die erste Art dient zur Beobachtung nicht sehr hoher Temperaturen, die zweite dagegen zur Beobachtung hoher Siedepunkte verschiedener Substanzen, wie z. B. Naphthalin, Kampfer, Diphenylamin, Benzophenol, Quecksilber und Schwefel einerseits und Pb, Zn, Cd, Bi, Sb und Sn andererseits. Die dritte Art der Apparate ist für die Kalibrierung des Pyrometers bei den hohen Schmelzpunkten des Aluminiums, des Goldes und des Palladiums bestimmt. Bei der Aufzählung der Vorzüge des thermoelektrischen Pyrometers weist Barus unter anderem auf folgende hin: man kann die Temperatur eines aufserordentlich kleinen Raumes messen; man kann Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des Platins und sogar noch darüber hinaus messen, wenn man die Lötstelle in eine feuerfeste Hülle einschliefst und Metalle in flüssiger Form benutzt; die Angaben des Pyrometers sind im Laufe mehrerer Jahre konstant bis auf 0,1 Proz. und aufserdem erhält man sie fast momentan.

In den Jahren 1892 und 1895 erschienen die Arbeiten von Holborn und Wien, von denen schon vorhin auf S. 71 die Rede war. Sie untersuchten das Element von Le Chatelier (Platin und eine Legierung von Platin mit 10 Proz. Rhodium), indem sie die Angaben desselben direkt mit denen des Luftthermometers verglichen. Von dem Porzellanreservoir des letzteren gingen zwei Röhren in entgegengesetzte Richtungen aus; durch diese Röhren waren die Drähte des Pyrometers durchgelegt, deren Lötstelle sich im Zentrum des Reservoirs befand. Eine der Röhren stand mit einem Quecksilbermanometer gewöhnlicher Konstruktion in Verbindung. Der Ausdehnungskoeffizient des Porzellans wurde zu 0,0000044 bestimmt und erwies sich unabhängig von der Temperatur. Holborn und Wien überzeugten sich davon, dafs eine mehrfache Erhitzung des Pyrometers bis zu 1400° keine Änderungen an demselben bewirke und dafs die Temperatur t als Funktion der elektromotorischen Kraft e in der Form

$$t = Ae - Be^2 + Ce^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

ausgedrückt werden könne, wo A, B und C Konstante sind, die aber bei verschiedenen Exemplaren von Pyrometern ungleiche Werte haben. Wurde e in Mikrovolt (s. Bd. IV) ausgedrückt, so ergab sich beispielsweise für ein bestimmtes Pyrometer

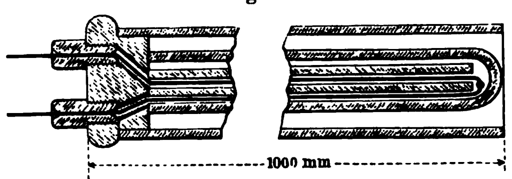
$$t = 13{,}76\,e - 0{,}004841\,e^2 + 0{,}000001378\,e^3$$

innerhalb der Grenzen von 400° bis 1440°.

Später (1899 und 1900) haben Holborn und Day das Studium des Thermoelementes von Le Chatelier wieder aufgenommen und seine Angaben mit denen des Luftthermometers verglichen. Speziell für hohe Temperaturen haben Lindeck und Rothe (1900) das Thermoelement untersucht.

Da Kohle auf dieses Pyrometer eine schlechte Wirkung ausübt, so mufs man es in Porzellanröhren einbetten. Die Genauigkeit der Messung erreicht ± 5° bei 1000°. In Fig. 32 ist die innere Konstruktion des Pyrometers von Le Chatelier in der Form abgebildet, welche dasselbe nach den Angaben von Holborn und Wien in den Werkstätten von Kaiser und Schmidt in Berlin und von Heräus in Hanau erhielt. Einer der Drähte geht durch eine Porzellankapillarröhre; aufserdem sind beide Drähte von Porzellanröhren umschlossen. Zum Apparate gehört ferner ein Galvanometer d'Arsonval, dessen Skala direkt die Temperatur der Lötstelle des Pyrometers angiebt und bis 1500° reicht.

Fig. 32.



John Mc Crae benutzte das Element von Le Chatelier zur Bestimmung der Schmelzpunkte einer ganzen Reihe von anorganischen Salzen. Schöntjes konstruierte ein transportables Pyrometer, welches aus dem Thermoelement von Le Chatelier nebst Millivoltameter (Bd. IV) von Weston bestand.

§ 15. Messung sehr niedriger Temperaturen. Zur Messung sehr niedriger Temperaturen dienen Gasthermometer und thermoelektrische Elemente. Wroblewski verglich die Angaben des Wasserstoffthermometers und des Thermoelements Kupfer — Neusilber bei den Temperaturen 100°, 0°, — 102,9° und — 131°; die beiden letzten Temperaturen erhält man in flüssigem Äthylen, wenn dasselbe bei atmosphärischem Druck bezw. bei dem Druck von 30 mm siedet. Aus dieser Vergleichung fand er, dafs die Temperatur t und die Ausschläge des Galvanometers, die man als das Mafs der elektromotorischen Kräfte e ansehen kann, durch folgende Gleichung

$$t = 7{,}3256\,e - 0{,}12749\,e^2 + 0{,}0073998\,e^3 \quad . \quad . \quad (49)$$

zu einander in Beziehung gebracht werden können; diese Gleichung erinnert ihrer Form und sogar der Anordnung der Vorzeichen nach an die Gleichung (48), S. 81. Die Gröfsen e sind negativ, wenn di

Temperatur der Lötstelle, welche zur Messung der Temperaturen dient, niedriger als 0° ist, d. h. niedriger als die Temperatur der anderen Lötstelle des Neusilberdrahtes und des Kupferdrahtes, der zum Galvanometer führt. Unter Anwendung der Formel (49) hat Wroblewski mit Hülfe eines Wasserstoffthermometers und eines Thermoelementes Temperaturen von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff, welche bei atmosphärischem Druck siedeten, gemessen und erhielt nach beiden Methoden die völlig gleichen Temperaturen: — 184,1° und — 193,2°. Demgemäfs ist also die Formel (49) in den weiten Grenzen von + 100° bis —190° richtig. Unter — 200° stimmten die Angaben beider Apparate nicht überein und Wroblewski vermutete, dafs das Wasserstoffthermometer ein unrichtiges Resultat gäbe, weil die Temperatur — 200° sich derjenigen nähere, bei welcher Wasserstoff sich in flüssigem Zustande befinden kann.

Olszewski gelangte jedoch bei dem Vergleiche von Gasthermometern, die mit Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Stickoxyd gefüllt waren, zu einem anderen Resultate. Die drei letztgenannten Thermometer lieferten bei — 150° Angaben, die von denen des Wasserstoffthermometers nicht mehr als um 1° bezw. 2° differierten, während man doch Stickoxyd bei — 93,5°, Sauerstoff bei — 118,8° und Stickstoff bei — 146° verflüssigen kann. Hieraus geht hervor, dafs das Wasserstoffthermometer auch unter — 200° richtige Resultate giebt. Es bleibt indes das wichtige Resultat bestehen, dafs man mittels des Thermoelementes Cu — Neusilber Temperaturen bis — 190° messen kann.

Travers und Jaquerod (1903) haben vorgeschlagen bei Messung sehr niedriger Temperaturen Helium zu benutzen. Sie fanden, dafs das Wasserstoffthermometer bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs um 0,1° weniger zeigt, als das Heliumthermometer, vorausgesetzt, dafs in beiden Thermometern das Gas bei 0° einen Druck von 1000 mm besitzt. Übrigens hat Olszewski schon früher (1896) Wasserstoff- und Heliumthermometer mit einander verglichen; er fand, dafs sie bis —210° vollkommen übereinstimmen.

Witkowski konstruierte einen Apparat zur Messung sehr niedriger Temperaturen. Der Hauptteil des Apparates besteht in einem versilberten Platindraht (Durchmesser 0,06 mm, Länge 2 bis 3 m), dessen elektrischer Widerstand gemessen wird. Auf Grund des Vergleiches mit dem Wasserstoffthermometer stellte er die Beziehung zwischen dem Widerstand R und der Temperatur t in einer Tabelle zusammen. Wir lassen hier einige Zahlen folgen:

t	R	t	R
+ 50°	1105,9	— 100°	778,9
0°	1000,0	— 150°	661,5
— 50°	891,4	— 180°	588,0

R ist in Ohm ausgedrückt; Witkowski findet, dafs die Genauigkeit der Messungen $\frac{1^0}{20}$ erreiche.

Kamerlingh Onnes benutzte zur Messung sehr niedriger Temperaturen das Thermoelement Kupfer — Neusilber, dessen Angaben er sorgfältig mit den Angaben des Wasserstoffthermometers verglich.

Holborn und Wien haben die Beziehung des Widerstandes w eines Platindrahtes, sowie der Gröfse e der elektromotorischen Kraft des Paares Eisen — Konstantan (Legierung) zu der Temperatur t des Wasserstoffthermometers untersucht. Es zeigte sich, dafs zwischen 0^0 und -190^0

$$t = -258{,}3 + 5{,}0567\,w + 0{,}005855\,w^2,$$

wo w in Ohm (für den untersuchten Draht) ausgedrückt ist. Ferner fanden sie, dafs zwischen 0^0 und -190^0

$$t = -0{,}0178\,e - 0{,}0000008784\,e^2,$$

wo e in Mikrovolt (Bd. IV) ausgedrückt ist.

Ladenburg und Krügel benutzten statt der quadratischen eine kubische Gleichung, die natürlich genauer die Abhängigkeit der Gröfsen t und e voneinander ausdrückt.

Pellat (1901) hat die nach Peltier genannte Erscheinung (Bd. IV) zur Messung tiefer Temperaturen benutzt. Rothe (1902) zeigte, dafs ein mit „technischem Pentan" gefülltes Thermometer sehr geeignet ist tiefe Temperaturen zu messen. In einer späteren Arbeit (1904) teilte er die Resultate weiterer Untersuchungen dieser Thermometer mit. Es erwies sich, dafs man mit einem Pentanthermometer bei etwa -190^0 Temperaturdifferenzen mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0{,}02^0$ messen könne. Die Firma Dr. Siebert und Kühn verfertigt derartige Thermometer, die bis -200^0 aichfähig sind.

Über die Benutzung des Petroläthers als Thermometerflüssigkeit war bereits S. 57 die Rede.

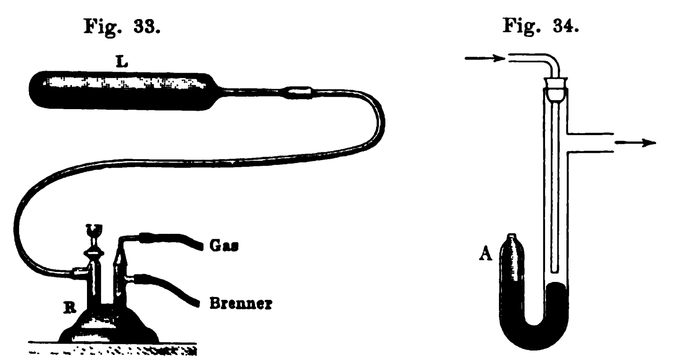
Um die Siedetemperatur flüssiger Luft, welche je nach dem Sauerstoffgehalt zwischen $-182{,}4^0$ und $-195{,}7^0$ variiert, zu bestimmen, haben Behn und Kiebitz (1903) eine Reihe von Glasschwimmern hergestellt. Diese Methode erweist sich als sehr bequem, da das spezifische Gewicht der flüssigen Luft sich, entsprechend jenen Temperaturen in den weiten Grenzen zwischen 0,791 und 1,131 variiert.

Eine Zusammenstellung aller auf die Messung tiefer Temperaturen bezüglichen Arbeiten, die zwischen 1890 und 1902 erschienen, hat Shearer geliefert.

§ 16. Thermostate. Thermoregulatoren oder Thermostate nennt man Apparate, mittels derer in einem Raum eine konstante Tempera-

tur während längerer Zeit unterhalten wird. Genaueres über die Konstruktion der Thermostate findet man unter anderem in dem Werke von Ostwald-Luther „Hand- und Hülfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen“, Leipzig 1902, S. 78 bis 102. Eine ausführliche Beschreibung und Untersuchung verschiedener Thermostaten für Temperaturen von 100° bis 700° hat Bodenstein gegeben. Wir wollen uns auf die Beschreibung eines der selbstthätigen Thermostaten beschränken, welche das Zuströmen des Gases zu dem Brenner regulieren. Das Schema des Apparates ist in Fig. 33 gegeben. In das zu erhitzende Medium, z. B. in ein Gefäfs mit Wasser, unter welchem sich ein angezündeter Gasbrenner befindet, wird das Reservoir L gestellt, welches mit Luft gefüllt ist und mit der U-förmigen Röhre R, in deren unterem Teile Quecksilber enthalten ist, in Verbindung steht. Das Gas strömt durch die innere dünne Röhre, deren untere Öffnung sich in geringer Entfernung von dem Quecksilber befindet, wenn die Tem-

Fig. 33. Fig. 34.



peratur T des Reservoirs L diejenige ist, welche man zu unterhalten wünscht und gelangt zum Brenner. Wenn die Temperatur des Mediums mehr als T beträgt, dehnt sich die Luft in L aus, das Quecksilber steigt dann im rechten Knie und schliefst die Öffnung a der gasführenden Röhre. Damit die Flamme nicht verlösche, wird derselben noch durch eine andere Röhre, die mit einem nur wenig geöffneten Hahne versehen ist, Gas zugeführt. Wenn das Medium sich abkühlt, wird die Öffnung frei und die Flamme des Brenners vergröfsert.

Fernere Arbeiten über Thermostate sind in der Litteraturübersicht angegeben.

Die Thermostaten spielen in der Bakteriologie eine wichtige Rolle. Die hierauf bezüglichen Apparate von d'Arsonval, Lautenschläger, Altmann, Ognjannikow (Wratsch, Nr. 32, 1890), Krassiltschik (Ann. de l'Inst Pasteur 3, 166, 1899), Kurtschinski (Wratsch, Nr. 30, 1892), Reichert u. a. sind zum Teil in den Werken: Geifsler, „Kursus der klinischen Bakteriologie“, St. Petersburg 1893, S. 8 bis 11 und

Gabritschewski, „Anleitung zur klinischen Bakteriologie", St. Peter burg 1893, S. 59 bis 63 beschrieben.

Wenn die Temperatur T der Siedetemperatur einer gewissen Sul stanz gleich ist, so läfst sich der in Fig. 34 abgebildete Thermostat vc Andreae benutzen, welcher unmittelbar in das Medium gestellt wir Die erwähnte Substanz wird in das geschlossene Knie A über de Quecksilber gebracht; wenn die Temperatur des Mediums über T steig fängt die Substanz an zu sieden, drückt das Quecksilber in dem rechte Schenkel in die Höhe und verhindert so die Gaszufuhr. Mit Hül dieses Thermostaten läfst sich die Temperatur bis auf 0,04° konsta erhalten.

Litteratur.

Allgemeine Abhandlungen über Thermometrie:

W. F. Luginin: Vorlesungen über Thermometrie (russ.). Moskau 18 (litograph.).

Jegoroff: Der gegenwärtige Zustand der Thermometrie. Wremennik (Zei schr.) des Institutes (Palata) für Mafse und Gewichte **2**, 55, 1895 (russ.

Guillaume: Traité pratique de la thermométrie de précision. Paris 188

Abhandlungen von Benoit, Marek, Pernet, Guillaume und Chappu in Travaux et Mém. du Bureau internat. des poids et mesures 1—6 u. 1

Abhandlungen von Pernet, Jäger, Gumlich u. a. in Abhandl. der phy techn. Reichsanstalt **1**, Berlin 1894.

Waldo: Modern Meteorology, Kap. II.

Zu § 1.

W. Thomson (Lord Kelvin): Edinb. Trans. **20**, 270, 1851.

Zu § 2.

Regnault: Mém. de l'Acad. **21**, 168, 1847.

Kapp: Drud. Ann. **5**, 905, 1901; Diss. Königsberg 1901.

J. Lebedeff: Wremennik (Zeitschr.) des Instituts (Palata) für Mafse un Gewichte **4**, 57, 1898 (russ.).

Jolly: Pogg. Ann. Jubelbd., S. 82, 1874.

Rudberg: Pogg. Ann. **44**, 119, 1838.

Magnus: Pogg. Ann. **55**, 1, 1842.

Recknagel: Pogg. Ann. **123**, 155, 1864.

Weinhold: Progr. d. Chemnitzer Gewerbeschule 1873.

P. Chappuis: Travaux du Bureaux des poids et mesures **6**, 1888; Ph Mag. (5) **50**, 433, 1900.

Pernet: Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanst. **1**, 1894.

Olszewski: W. A. **31**, 58, 1887.

A. Töpler: W. A. **56**, 609, 1895; **57**, 325, 1896.

M. Töpler: W. A. **57**, 310, 1896.

Zu § 3.

Guillaume: Traité pratique de la Thermométrie de précision. Paris 188 Travaux du Bureaux des poids et mesures **5** et **6**.

Zu § 4 und 5.

Pernet, Jäger und Gumlich: Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanst. **1**, 1894; Instr. **15**, 2, 41, 81, 117, 1895.

Kalibrierung der Thermometer:

Thorpe and Rücker: Rep. of British Assoc. Southampton 1882. Enthält eine Übersicht der Methoden.
Bessel: Pogg. Ann. **6**, 287, 1826.
Thiesen: Carls Repert. **15**, 285, 677, 1879; s. auch Instr. **15**, 46, 1895.
Marek: Carls Repert. **15**, 300, 1879; Travaux et Mémoires du Bureaux des poids et mesures **2**, 35; **4**, 18; **5**, 1.
A. v. Öttingen: Korrektion der Thermometer. Dorpat 1865.
Wild: Ber. über d. Arbeiten z. Reform der schweiz. Urmafse. Zürich 1868.
Dorn: Schrift. d. phys.-ökonom. Gesellsch. zu Königsberg **13**, 1872.
Hennert: Traité des Thermomètres, p. 184, 1758.
Benoit: Travaux et Mémoires du Bureau des poids et mesures **2**, 35, 1882.
Broch: Travaux et Mémoires du Bureau des poids et mesures **5**, 1886.
Hansen: Abhandl. der sächs. Gesellsch. d. Wiss. **15**, 1874.
Carl: Carls Repert. **1**.
Lermontow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **10**, 244, 1878.

Zu § 6.

Thiesen: Vergleichung der Quecksilberthermometer. Metronom. Beitr. **3**, Berlin 1881.
Hergesell: Meteorolog. Zeitschr. **14**, 433, 1897.
Guillaume: Traité de la Thermométrie, p. 328.
Böttcher: Instr. **8**, 409, 1888.
Marchis: Compt. rend. **124**, 443, 1897; Zeitschr. phys. Chem. **29**, 1, 1899; **37**, 553, 605, 1901; Journ. de phys. (3) **7**, 573, 1898; **8**, 193, 1899.
Hoffmann: Instr. **17**, 257, 1897.

Zu § 7.

Holtzmann: Liebigs Handwörterbuch der Chemie **7**, 368.
Guillaume: Séances de la Soc. fr. de phys. 1891, p. 17.
Mahlke: Instr. **13**, 85, 1893; **14**, 76, 1894.

Zu § 8.

Regnault: Mém. de l'Acad. **21**, 239, 1847.
Js. Pierre: Ann. d. chim. et phys. (3) **5**, 427, 1842.
Recknagel: Pogg. Ann. **123**, 115, 1864.
Wiebe u. Böttcher: Instr. **10**, 233, 1890.
Chappuis: Travaux et Mémoires du Bureau des poids et mesures **6**, 1888.
Marek: Instr. **10**, 283, 1890.
Thiesen, Scheel u. Sell: Instr. **15**, 433, 1895; W. A. **58**, 168, 1896; Wiss. Abt. phys.-techn. Reichsanst. **2**, 1, 1904.
Wiebe: Instr. **10**, 435, 1890.
Grützmacher: Instr. **15**. 250, 1895.
Lemke: Instr. **19**, 33, 1899.

Zu § 9.

Crafts: Chem. Ber. **20**, 709, 1887; Nature (engl.) **26**, 466, 1882.
Walferdin: Compt. rend. 1840, p. 292; 1842, p. 63; Pogg. Ann. **57**, 541, 1842.

Scheurer-Kestner: Compt. rend. **121**, 553, 1895.
Pernet: Abhandl. d. Reichsanst. **1**, 14, 1894; Instr. **15**, 7, 1895.
Beckmann: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 638, 1888.
Grützmacher: Instr. **16**, 171, 1896.
Chappuis: Arch. de Sc. phys. (3) **28**, 293, 1892.
Jolly: Pogg. Ann. Jubelbd., S. 82, 1874.
White: Proc. Acad. of Art and Sciences **21**, 1, 45, 1885.
Kohlrausch: W. A. **60**, 463, 1897.
Holborn: Drud. Ann. **6**, 255, 1901.
Baudain: Compt. rend. **133**, 1207, 1901.
Baly and Chorley: Berl. Ber. **27**, 470, 1894.
Wiebe: Zeitschr. d. Glasinstrum.-Industrie **4**, 1, 1894.
Marchis: Journ. de phys. (3) **4**, 217, 1895.
Rutherford: Edinb. Trans. **3**, 1794; Gilberts Ann. **17**.

Zu § 11.

Berthelot: Journ. de phys. (3) **4**, 357, 1895; Compt. rend. **120**, 831, 1895; **126**, 410, 1898.
Coleman: Proc. Phil. Soc. Glasgow **15**, 94, 1884.

Zu § 12.

Barus: Messung hoher Temperaturen. Leipzig 1892. Monographie der gesamten Litteratur über Pyrometrie.
Barus: Les progrès de la Pyrométrie. Rapp. Congrès internat. de phys. I, p. 148. Paris 1900.
Le Chatelier et Boudouard: Mésure des températures élevées. Paris 1900.
Person: Compt. rend. **19**, 757, 1844.
Mahlke: Instr. **12**, 402, 1892; **14**, 73, 1894; Chem. Ber. **26**, 1815, 1893.
Niehls: Journ. Amer. Chem. Soc. **16**, 396, 1894.
Heraeus: Deutsche Mechanikerztg. 1903, S. 13.
A. Dufour: Compt. rend. **130**, 775, 1900.
Pouillet: Compt. rend. **3**, 782, 1836.
Regnault: Rélation des Expériences **1**, 168, 1847.
Deville et Troost: Compt. rend. **45**, 821, 1857; **49**, 239, 1859; Ann. chim. et phys. (3) **58**, 257, 1860; Berl. Ber. 1857, S. 73.
Holborn u. Day: W. A. **68**, 817, 1899; Drud. Ann. **2**, 505, 1900.
P. Chappuis: Phil. Mag. (6) **3**, 243, 1902.
Regnault (§ 11, III): Ann. de chim. et phys. (3) **63**, 39, 1861.
V. Meyer: Berl. Ber. **11**, 1867, 2253, 1878; **12**, 1426, 1879; Dinglers Journ **231**, 330, 1878; **232**, 418, 1879.
Crafts: Nature (engl.) **26**, 466, 1882.
Lamy: Compt. rend. **69**, 347, 1869; **70**, 393, 1870; Dinglers Journ. **194**, 20[illegible] 1869; **195**, 525, 1870.
Pouillet: Compt. rend. **3**, 782, 1836.
Pionchon: Compt. rend. **102**, 1454, 1886; Ann. chim. et phys. (6) **41**, 33, 188[illegible]
Le Chatelier: Compt. rend. **107**, 862, 1888; **108**, 1046, 1096, 1889; **111**, 12[illegible] 1890.
Pionchon (§ 11, VI): Compt. rend. **108**, 992, 1889.
Seliwanow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 152, 1891.
Daniel: Journ. Royal. Soc. London **11**, 309; Phil. Mag. (2) **10**, 191, 26[illegible] 297, 350, 1831; (3) **1**, 197, 261, 1832.
Prinsep: London Trans. 1827; Ann. chim. et phys. (2) **41**, 247, 1829; Pogg Ann. **13**, 576, 1828; **14**, 529, 1828.

Appolt: Mitteil. d. Gewerbevereins zu Hannover 1855, S. 345.
Seger: Thonindustriezeitung 1885, S. 121; 1886, S. 135, 229.
Callendar: Proc. R. Soc. **41**, 231, 1886; Trans. R. Soc. **178** A, 161, 1887; **182** A, 119, 1891; Phil. Mag. (5) **32**, 104, 1891; **33**, 220, 1892; **47**, 191, 1898; **48**, 519, 1899.
Siemens: Phil. Mag. (5) **42**, 150, 1871; Proc. R. Soc. **19**, 443, 1871; Dinglers Journ. **198**, 394, 1870; **209**, 419, 1873; **217**, 291, 1875.
Griffiths: Proc. R. Soc. 1890 (Dezember); Trans. R. Soc. 1891, A.
Holborn u. Wien: W. A. **47**, 107, 1892; **56**, 360, 1895.
Braun: Elektrotechn. Zeitschr. **9**, 421, 1888.
Dewar and Fleming: Phil. Mag. (5) **40**, 97, 1870.
Tory: Phil. Mag. (5) **50**, 421, 1900.
Chree: Proc. R. Soc. **57**, 3, 1900.
P. Chappuis and Harker: Phil. Trans. **194** A, 37, 1900; Trav. et Mém. du Bureau intern. de poids et mesures **12**, 1900; J. de phys. (3) **10**, 20, 1901.
Holborn: Drud. Ann. **6**, 242, 1901.
Heycock and Neville: Trans. Chem. Soc. 1895.
Dickson: Phil. Mag. (5) **44**, 445, 1897; **45**, 525, 1898.
Appleyard: Phil. Mag. (5) **41**, 62, 1896.
Waidner and Mallory: Phil. Mag. (5) **44**, 165, 1897.
Cagniard-Latour: Compt. rend. **4**, 28, 1837.
A. M. Meyer: Pogg. Ann. **148**, 287, 1873.
Chantard: Compt. rend. **78**, 128, 1874; Pogg. Ann. **153**, 158, 1874.
Tolver Preston: Phil. Mag. (5) **32**, 58, 1891.
Quincke: W. A. **63**, 67, 1897.
Jolly: Proc. R. Irish. Acad. (3) **2**, 98.
Ramsay and Eumorphopoulos: Phil. Mag. (5) **41**, 360, 1896.

Zu § 13.

Berthelot: Ann. de chim. et phys. (7) **26**, 58, 1902.
Pouillet: Compt. rend. **3**, 782, 1836.
Becquerel: Compt. rend. **57**, 681, 1863; Ann. de chim. et phys. (4) **1**, 120, 1864.
Crova: Compt. rend. **87**, 322, 979, 1878; **90**, 252, 1880; Ann. de chim. et phys. (5) **19**, 472, 1880; Journ. de phys. (1) **8**, 196, 1879.
Violle: Compt. rend. **92**, 866, 1204, 1881; **96**, 1033, 1883; Ann. de chim. et phys. **10**, 289, 1877.
Bezold: W. A. **21**, 175, 1884.
Dewar and Gladstone: Chem. News **28**, 174, 1873.
Fievez: Bull. Ac. R. de Belgique (3) **7**, 348, 1885.
I. Wanner: Phys. Zeitschr. **1**, 226, 1900; **3**, 112, 1901.
II. Wanner: Drud. Ann. **2**, 141 (s. S. 157), 1900.
Stewart: Phys. Rev. **13**, 257, 1901; **15**, 306, 1902; Phys. Zeitschr. **4**, 1, 1902.
Lummer u. Pringsheim: Verhandl. deutsch. phys. Ges. **1**, 230, 1899; **3**, 36, 1901; Phys. Zeitschr. **3**, 97, 233, 1901—1902.
Lummer: Verh. deutsch. phys. Ges. **3**, 142, 1901; Phys. Zeitschr. **3**, 219, 1902.
III. Holborn u. Kurlbaum: Berl. Ber. 1901, S. 712; Inst. **22**, 55, 1902; Drud. Ann. **10**, 225, 1903.
Lummer u. Pringsheim: Phys. Zeitschr. **3**, 234, 1902.
Kurlbaum: Phys. Zeitschr. **3**, 186, 332, 1902.
Nernst: Phys. Zeitschr. **4**, 733, 1903.
IV. Stefan: Sitzungsber. Wien. Akad. **79** II, 391, 1879.
Warburg: Verhandl. deutsch. phys. Ges. **1**, 50, 1899.

Fery: Compt. rend. 134, 947, 1902; 137, 909, 1903; Ann. de chim. et phys. (7) 27, 433, 1902; Journ. de phys. (4) 2, 97, 1903; 3, 32, 1904.
V. Lummer u. Pringsheim: Verhandl. deutsch. phys. Ges. 5, 3, 1903.

Zu § 14.

Le Chatelier: Compt. rend. 102, 819, 1886; Bull. Soc. chim. Paris 44, 482, 1886; 47, 2, 300, 1887; Journ. de phys. (2) 6, 23, 1887; Sizième Congrès, Industrie du gas, Paris, juin 1888.
Barus: Messung hoher Temperaturen, Leipzig 1892, S. 41—92; Phil. Mag. (5) 29, 141, 1890; Sill. Journ. 39, 478, 1890.
Holborn u. Wien: W. A. 47, 107, 1892; 56, 360, 1895.
Pouillet: Compt. rend. 3, 782, 1836.
Jolly: Phil. Mag. (3) 19, 391, 1841.
Regnault: Rel. des Expér. 1, 246 (1845), Paris 1847.
Rosetti: Ann. de chim. et phys. (5) 17, 177, 1879.
E. Becquerel: Ann. de chim. et phys. (3) 68, 49, 1863.
Schinz: Dinglers Journ. 175, 85, 1865; 179, 436, 1866.
Tait: Trans. R. Soc. Edinb. 27, 125, 1872—1873.
Braun: Phil. Mag. (5) 19, 495, 1885.
Heräus und Kaiser u. Schmidt: Instr. 15, 373, 1895.
Holborn u. Day, s. Litteratur zu § 12.
Lindeck u. Rothe: Instr. 20, 285, 1900.
John Mc. Crae: W. A. 55, 95, 1895.
Schöntjes: Arch. Sc. phys. (4) 5, 136, 1898.

Zu § 15.

Wroblewski: W. A. 25, 371, 1885.
Olszewski: W. A. 31, 58, 1887; 59, 191, 1896.
Travers and Jaquerod: Proc. Roy. Soc. 70, 484, 1902; Ztschr. phys. Chem. 45, 385, 1903.
Witkowski: Phil. Mag. (5) 41, 312, 1896.
Kamerlingh Onnes: Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 1896—1897, p. 37, 79; Comm. from the Lab. Physics, Leiden, Nr. 27; Beibl. 21, 21, 1897.
Holborn u. Wien: Berl. Ber. 1896, S. 673; W. A. 59, 213, 1896; Instr. 16, 344, 1896; 17, 142, 1897.
Ladenburg u. Krügel: Chem. Ber. 32, 1818, 1899.
Behn u. Kiebitz: Drud. Ann. 12, 421, 1903.
Shearer: Phys. Rev. 15, 243, 1902.
Rothe: Instr. 19, 143, 1899; 22, 192, 1902; 24, 47, 1904.
Pellat: Compt. rend. 133, 921, 1901.

Zu § 16.

Andreä: W. A. 4, 614, 1878.
Gumlich: Instr. 18, 317, 1898.
Rothe: Instr. 19, 143, 1899; 20, 14, 33, 1902.
Bodenstein: Zeitschr. phys. Chem. 30, 113, 1899.
Gouy: Journ. de phys. (3) 6, 479, 1897.
Ostwald: Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms. Abhandl. Königl. sächs. Ges. 26, Nr. 2, S. 40.
Galitzin: Zeitschr. f. komprim. u. flüssige Gase 3, Nr. 4.
Weinhold: Drud. Ann. 5, 943, 1901.
Bradley and Browne: Journ. phys. Chem. 6, 118, 1902.
Geer: Journ. phys. Chem. 6, 85, 1902.

Drittes Kapitel.

Abhängigkeit der Dimensionen und des Druckes der Körper von der Temperatur.

§ 1. Temperaturkoeffizienten der Dimensionen fester Körper. Auf S. 11 haben wir die allgemeine Formel (6) für den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen zwei gegebenen Temperaturen t_1 und t_2 und die Formel (7, a) für den Temperaturkoeffizienten bei bestimmter Temperatur t gegeben; beide bezogen sich auf eine beliebige physikalische Gröfse z, die sich unter gegebenen Zusatzbedingungen mit der Temperatur ändert.

Im vorliegenden Kapitel wollen wir den Fall betrachten, dafs z eine der Gröfsen darstellt, durch welche die geometrischen Dimensionen eines festen Körpers bestimmt werden, z. B. die Länge l, die Oberfläche s oder das Volumen v. Gewöhnlich fügt man in diesem Falle die Zusatzbedingung hinzu, dafs der äufsere, auf dem Körper lastende Druck konstant sei. Was den in der Überschrift dieses Kapitels erwähnten Einflufs der Temperatur auf den Druck betrifft, den der Körper auf die ihn umgebende Hülle ausübt, so werden wir denselben nur bezüglich der gasförmigen und flüssigen Körper betrachten.

Wir setzen voraus, dafs der in Betracht kommende feste Körper isotrop sei (Bd. I, S. 32) und dafs demgemäfs der Einflufs der Temperatur auf die linearen Dimensionen nicht von der Richtung der letzteren abhängt. Anisotrope Körper werden wir später betrachten. Nehmen wir an, dafs l_0 und l_t (oder einfach l) die Entfernung zweier Punkte eines festen Körpers bei 0° und t^0, d. h. das bedeuten, was in vielen Fällen als Länge eines festen Körpers bezeichnet werden kann. Wir können schreiben

$$l = f(t) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Diese Funktion läfst sich empirisch in folgender Form darstellen

$$l = l_0(1 + At + Bt^2 + Ct^3 + \cdots) \quad \cdots \quad (2)$$

Auf Grund der allgemeinen Formel (6), S. 11, haben wir für den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten den Ausdruck

$$\alpha_{1,2} = \frac{1}{l_0}\frac{l_2 - l_1}{t_2 - t_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

wo l_1 und l_2 die Werte der Länge l bei den Temperaturen t_1 und t_2 sind. Nach (2) und (3) ist

$$\alpha_{1,2} = A + B(t_1 + t_2) + C(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \cdots \quad (4)$$

Wenn $t_1 = 0$ und $t_2 = t$, so erhält man für den mittle[r]
Koeffizienten zwischen 0^0 und t^0

$$\alpha_t = A + Bt + Ct^2 + \cdots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Für den linearen Ausdehnungskoeffizienten bei t^0 haben wir
Grund von (16), S. 13

$$\alpha = A + 2Bt + 3Ct^2 + \cdots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

was sich auch aus (4) ergiebt, wenn man hier $t_2 = t_1 + \Delta t_1$
ferner $\Delta t_1 = 0$ und $t_1 = t$ oder einfacher $t_1 = t_2 = t$ setzt. W
der Koeffizient α als Funktion der Temperatur $\alpha = f(t)$, im speziel
Fall in der Form

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2 + \cdots \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

gegeben ist, so ist im allgemeinen

$$l = l_0 \left[1 + \int_0^t \alpha\, dt\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

im speziellen Falle aber

$$l = l_0 [1 + \alpha_0 t + \tfrac{1}{2}\alpha_1 t^2 + \tfrac{1}{3}\alpha_2 t^3 + \cdots] \quad . \quad . \quad .$$

Für die Längenzunahme $l_2 - l_1$, entsprechend der Tempera
zunahme von t_1 bis t_2, haben wir $l_2 - l_1 = l_0 \int_{t_1}^{t_2} \alpha\, dt$, und im spezie
Falle

$$l_2 - l_1 = l_0 (t_2 - t_1)[\alpha_0 + \tfrac{1}{2}\alpha_1 (t_1 + t_2) + \tfrac{1}{3}\alpha_2 (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \cdot$$

Vergleicht man (9) mit (2), so ergiebt es sich, dafs $\alpha_0 =$
$\tfrac{1}{2}\alpha_1 = B$, $\tfrac{1}{3}\alpha_2 = C$ u. s. w.; man erhält daher nach (4)

$$l_2 - l_1 = l_0 \alpha_{1,2} (t_2 - t_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad ($$

Setzt man wiederum $t_1 = 0$ und $t_2 = t$, so erhalten wir

$$l - l_0 = l_0 \alpha_t t$$

oder

$$l = l_0 (1 + \alpha_t t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad ($$

Für die Oberfläche s und für das Volumen v kann man Forn
ableiten, die den Formeln von (2) bis (11) völlig analog sind, nur
dem Unterschiede, dafs an Stelle der verschiedenen α die Ausdehnu
koeffizienten der Oberfläche β und des Volumens γ treten. Bei ei
isotropen Medium ist $\beta = 2\alpha$ und $\gamma = 3\alpha$, wie auf S. 13 erwä
worden ist.

Bisweilen werden statt der Gröfsen (16) und (18), S. 13, we
wir jetzt in der Form

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt}; \qquad \gamma = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad ($$

schreiben wollen, die Gröfsen

$$\alpha' = \frac{1}{l}\frac{dl}{dt}; \qquad \gamma' = \frac{1}{v}\frac{dv}{dt} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

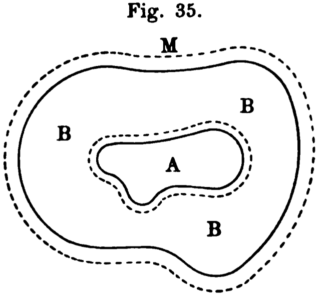
den mathematischen Entwickelungen zu Grunde gelegt.

Wenn $\gamma' = 3\alpha' = Const.$, so erhält man

$$l = l_0 e^{\alpha' t} \qquad v = v_0 e^{\gamma' t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Hinsichtlich der Wärmeausdehnung fester Körper ist folgende wichtige Bemerkung zu machen. Die Ausdehnung eines festen homogenen Körpers M (Fig. 35) erfolgt in allen seinen Teilen völlig frei, ohne innere Spannungs- und Druckerscheinungen. So z. B. übt die Ausdehnung eines inneren Teiles A, den man sich als besonderen Körper denken kann, keinen Druck auf den übrigen Teil des Körpers BBB aus. Dies kann man sich leicht klar machen, wenn man bedenkt, dafs man aus einem homogenen festen Körper bei jeder beliebigen Temperatur, die dem Schmelzpunkte nicht allzu nahe liegt, einen beliebigen inneren Teil künstlich entfernen kann, ohne dafs dadurch der übrige Teil BBB eine Änderung der Form erleidet (wir setzen voraus, dafs dieses technisch ausführbar sei). Würde der Teil A bei beliebiger Temperatur auf den Teil BBB einen Druck ausüben, so würde die Entfernung des Teiles A eine Verkleinerung des Hohlraumes nach sich ziehen, was indes nicht beobachtet wird. Hieraus folgt, dafs die Masse BBB bei Erwärmung von selbst den in Fig. 35 durch die punktierte Linie von aufsen und von innen begrenzten Raum einnimmt, ohne dafs die Ausdehnung des Teiles A sie dazu zwingt. Die Masse BBB würde bei Erwärmung genau dieselbe Änderung erfahren, auch wenn der Teil A ganz fehlen würde. Hieraus ergiebt sich, dafs bei der Erwärmung eines hohlen Körpers der Hohlraum desselben sich um so viel ausdehnt, als dies der Fall sein würde, wenn er von derselben Substanz ausgefüllt wäre, aus dem der Hohlkörper (Hülle) besteht. Diesen Satz haben wir bereits mehrfach benutzt.

Fig. 35.



§ 2. Methoden zur Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten fester Körper.

I. Methode von Laplace und Lavoisier. Zu den ersten genauen Bestimmungen des linearen Ausdehnungskoeffizienten der Körper gehören die von Laplace und Lavoisier ausgeführten Messungen. Die Methode derselben erhellt aus der schematischen Zeichnung (Fig. 36 a. f. S.). Der Stab kl, welcher aus der zu untersuchenden Substanz hergestellt ist, liegt auf zwei Rollen in einem Metallkasten, unter dem

sich ein Ofen befindet. Das Ende k stützt sich auf eine unbeweglic vertikale Unterlage, die in der Zeichnung nicht zu sehen ist. D Ende l stöfst an den vertikalen Stab ol, welcher mit dem um d Punkt o drehbaren Fernrohr ab fest in Verbindung steht. Dur dieses Fernrohr kann man die Teilungen eines in 200 m Entfernu aufgestellten vertikalen Mafsstabes sehen und den Punkt f bestimme dessen Lage mit dem Faden im Okular b zusammenfällt.

Man füllt den Kasten, in dem sich kl befindet, mit schmelzende Eise, bringt ol mit kl in Berührung und macht dann die Ablesung a der Skala. Darauf wird der Kasten mit Öl oder Wasser gefüllt u die Flüssigkeit bis zu einer gewissen Temperatur erwärmt, die m Hülfe von Quecksilberthermometern bestimmt wird. Indem sich n der Stab kl ausdehnt, bringt er ol in die Lage om, demzufolge si auch das Fernrohr ab um den Winkel lom um die Achse o dre Der Beobachter sieht jetzt an Stelle von f einen anderen Skalente strich s. Wenn man die Länge zunahme lm des Stabes kl m $\varDelta$ bezeichnet, so ist klar, da $fs : \varDelta = fo : ol$. Man erh auf diese Weise die Länge zunahme $\varDelta$ in einem bedeute gröfseren Mafsstabe. Kennt m die Länge des Stabes, die Längenzunahme $\varDelta$ und die Temperat zunahme, so ist der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° u der Temperatur t des Wassers oder des Öles leicht zu bestimmen.

Fig. 36.

Der von Lavoisier und Laplace benutzte Apparat ist in Fig. abgebildet. Der zu untersuchende Stab a ruht auf zwei Querstäb Das eine Ende des Stabes stützt sich gegen den unbeweglichen ver

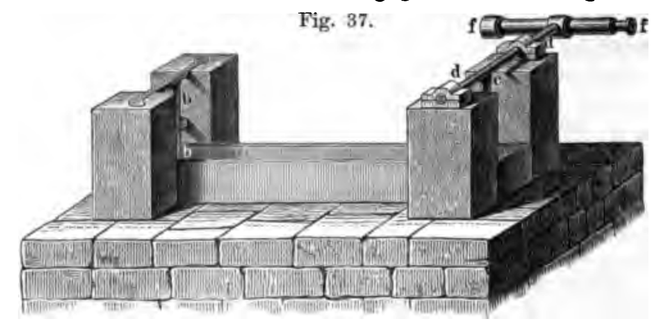


Fig. 37.

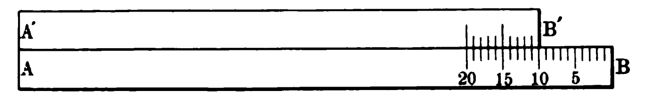
kalen Stab b, während das andere Ende an den Stab c stöfst, welch sich zusammen mit dem Fernrohr f um die horizontale Achse d dre

Lavoisier und Laplace haben mit Hülfe dieses Apparates d linearen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Metalle, sowie ve schiedener Glassorten bestimmt.

II. **Methode von Fuefs und Glatzel.** Interessant ist der vom Mechaniker Fuefs konstruierte Apparat, mit dem Glatzel die Ausdehnungskoeffizienten verschiedener fester Körper bestimmte. Ein Vertikalstab, der aus der zu untersuchenden Substanz hergestellt ist, befindet sich in einer Kupferröhre, in welcher man die Temperatur, durch Durchlassen von Dampf oder Wasser ändern kann. Der Stab stöfst auf der einen Seite an eine Mikrometerschraube, auf der anderen aber an den kurzen Arm eines Hebels, dessen längerer Arm die Form eines Zeigers hat, welcher mit seiner Spitze auf die Teilstriche einer vertikalen Bogenskala weist. Mittels einer Mikrometerschraube wird der Stab nach jeder Erwärmung und Abkühlung in eine solche Lage gebracht, dafs der Zeiger auf den Nullpunkt der Skala gerichtet ist. Die Zahl der Umdrehungen des Kopfes der Mikrometerschraube giebt die gesuchte Längenänderung des Stabes an. Eine ähnliche Methode benutzte Vandevyver (1898).

III. **Differentialmethode.** Borda benutzte zur Untersuchung der Mafsstäbe, welche bei den französischen Gradmessungen verwandt werden, die von De-Luc vorgeschlagene Methode. Ein Platinstab AB (Fig. 38) von 12 Fufs Länge befindet sich neben einem Kupferstabe

Fig. 38.



$A'B'$. AB ist mit einer Teilung, $A'B'$ mit dem Nonius zu dieser Teilung versehen. Die Enden A und A' sind so miteinander verbunden, dafs eine Verschiebung unmöglich ist. Bei der Erwärmung dehnt sich Kupfer stärker aus als Platin, das Ende B' verschiebt sich daher längs AB und ergiebt am Nonius eine andere Ablesung. Diese Ablesungen wurden bei 0^0 und 100^0 ausgeführt. Wenn der Ausdehnungskoeffizient des Platins bekannt ist, so läfst sich hiernach der Ausdehnungskoeffizient des Kupfers bestimmen. Dieser Methode bedienten sich Dulong und Petit bei der Untersuchung der Wärmeausdehnung verschiedener Körper; die Länge der Stäbe bei ihren Versuchen betrug 1,2 m.

IV. **Methode der Gewichtsthermometer.** In § 10 des vorhergehenden Kapitels, S. 58, haben wir das Gewichtsthermometer kennen gelernt und gezeigt, auf welche Weise dasselbe zur Messung der Temperatur t benutzt werden kann, wenn für das Intervall zwischen 0^0 und t^0 die mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten α_t und β_t der Flüssigkeit (Quecksilber), mit welcher das Thermometer gefüllt ist, und der Substanz (Glas), aus dem das Thermometer angefertigt ist, bekannt sind; hierzu dienen die Formeln (28) und (31), S. 60. Nehmen

wir indes an, dafs der Ausdehnungskoeffizient α_t der Flüssigkeit auf irgend eine Weise bestimmt worden sei und dafs wir die Temperatur t, bis zu welcher der Apparat erwärmt wird, mit Hülfe eines anderen Thermometers, z. B. des Luftthermometers, messen; dann giebt uns die auf S. 59 beschriebene Methode den kubischen Ausdehnungskoeffizienten β_t der Hülle auf Grund der Formel (27), S. 60,

$$P_t(1 + t\alpha_t) = P_0(1 + t\beta_t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

in der P_0 und P_t das Gewicht des Quecksilbers im Thermometer bei 0^0 und bei t^0 bedeuten. Aus Formel (15) folgt

$$\beta_t = \frac{P_t(1 + t\alpha_t) - P_0}{P_0 t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Der Apparat, welcher seiner Konstruktion nach mit dem Gewichtsthermometer identisch ist, kann auch zur Bestimmung des kubischen Ausdehnungskoeffizienten jedes festen Körpers dienen, der sich in dem Apparate unterbringen läfst (s. Fig. 39), wenn man ihm die Form eines Cylinders oder Parallelepipedons giebt. Das Gewicht p und die Dichte d_0 dieses Körpers bei 0^0, sowie auch die Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers α_t und des Glases β_t müssen bekannt sein, β_t wird vorläufig nach der oben erwähnten Methode für die gegebene Glassorte bestimmt. Bezeichnen wir wiederum mit P_0 und P_t das Gewicht des Quecksilbers, welches bei 0^0 und t^0 den freien Raum im Apparat erfüllt, und mit δ_0 die Dichte des Quecksilbers bei 0^0. Das Volumen des Apparates, welches durch den zu untersuchenden Körper und das Quecksilber bei 0^0 eingenommen wird, ist gleich $\frac{p}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}$, und folglich bei t^0 gleich

Fig. 39.

$$\left(\frac{p}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}\right)(1 + \beta_t t).$$

Der Apparat enthält hierbei den Körper und das nachgebliebene Quecksilber P_t. Das Volumen des Körpers ist bei t^0 gleich $\frac{p}{d_0}(1 + x_t t)$, wo x_t der gesuchte mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient des Körpers für das Intervall von 0^0 bis t^0 ist; das Volumen des Quecksilbers ist gleich $\frac{P_t}{\delta_0}(1 + \alpha_t t)$. Wir erhalten nun folgende Gleichung

$$\left(\frac{p}{d_0} + \frac{P_0}{\delta_0}\right)(1 + \beta_t t) = \frac{p}{d_0}(1 + x_t t) + \frac{P_t}{\delta_0}(1 + \alpha_t t) \quad . \quad . \quad (17)$$

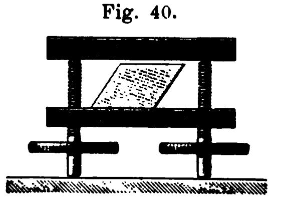
nach welcher die gesuchte Gröfse x_t bestimmt wird. Diese Methode wurde von Dulong und Petit zur Bestimmung der kubischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Metalle angewandt. Das Quecksilber kann auch durch eine andere Flüssigkeit ersetzt werden.

V. **Methoden von Matthiesen und Kopp.** Man erhält den kubischen Ausdehnungskoeffizienten eines festen Körpers, wenn man die Dichte desselben bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, da die Dichte dem Volumen umgekehrt proportional ist. Die Dichten d_0 und d_t, welche den Temperaturen 0^0 und t^0 entsprechen, können durch folgende Gleichung in Beziehung zu einander gebracht werden

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \alpha_t t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (18)$$

wo α_t den mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten für das Intervall von 0^0 bis t^0 darstellt. Hierauf beruhen die Methoden von Matthiesen und Kopp. Matthiesen verfuhr folgendermafsen: Er bestimmte zunächst die linearen Ausdehnungskoeffizienten von Glasstäben und darauf, nach der Methode von Archimedes, die Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, indem er Stücke von demselben Glase benutzte. Endlich bestimmte er den Gewichtsverlust der zu untersuchenden Körper im Wasser, das bis zu verschiedenen Temperaturen erwärmt wurde, d. h. er bestimmte nach der Methode von Archimedes die Dichte d_t dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen.

Fig. 40.



Kopp bestimmte die Dichte einer ganzen Reihe von Metallen, Mineralen und Glassorten bei verschiedenen Temperaturen nach der Pyknometermethode.

VI. **Methode von Fizeau.** Die scharfsinnige Methode von Fizeau, welche dank den Arbeiten von Benoît und Abbe gegenwärtig ausgedehnte Anwendung gefunden hat, beruht auf einem Prinzipe, welches aus Fig. 40 ersichtlich ist, in der der Fizeausche Apparat in einfacher Form dargestellt ist. Drei Schrauben, von denen eine in der Zeichnung nicht zu sehen ist, gehen durch eine runde Platte, in der Nähe des Randes derselben, und bilden ein dreibeiniges Tischchen, auf welchen der Körper gelegt wird, dessen linearer Ausdehnungskoeffizient bestimmt werden soll. Die Schrauben werden jetzt aus einer Legierung von Platin mit 10 Proz. Iridium hergestellt. Auf die oberen stumpfen Enden der Schrauben wird eine Glasplatte gelegt, wobei die Länge der oberhalb des Tischchens befindlichen Schraubenfüfse in der Weise reguliert wird, dafs zwischen der unteren Fläche der Glasplatte und der oberen Fläche des Körpers eine dünne Luftschicht bleibt. Die

Oberfläche des Körpers wird nicht völlig eben (wie in der ursprünglichen Methode von Fizeau), sondern z. B. etwas gewölbt geschliffen. Beleuchtet man den Apparat von oben mit homogenem (monochromatischem) Lichte, so zeigen sich in der dünnen Luftschicht Interferenzstreifen, z. B. in der Form Newtonscher Ringe, wenn die Oberfläche des Körpers in der Mitte erhaben ist; im allgemeinen treten diese Streifen in der Form von dunklen und hellen Kurven auf. Wenn die Oberflächen der Glasplatte und des Körpers völlig eben, aber nicht ganz parallel zu einander sind, so bilden die Streifen gerade Linien, welche einander und der Schnittlinie der beiden Flächen parallel sind.

Ein dunkler Streifen zeigt sich an den Stellen, an denen die Dicke d der Luftschicht gleich $m\frac{\lambda}{2}$ ist, wo m eine ganze Zahl und λ die Wellenlänge des gegebenen homogenen Lichtes bedeutet; für den angrenzenden Streifen, der sich auf der einen Seite des dunklen befindet, ist $m - 1$, für den auf der anderen Seite angrenzenden aber $m + 1$ statt m zu nehmen.

Wenn die Temperatur t zu steigen beginnt, so ändert sich die Dicke d der Luftschicht um die Gröfse Δ, welche der Differenz der linearen Ausdehnungen der über das Tischchen hinausragenden Schraubenfüfse und des auf dem Tischchen befindlichen Körpers gleich ist. Infolge stetiger Änderung der Dicke d geht eine kontinuierliche Verschiebung des ganzen Systems der Streifen vor sich und zwar in der Richtung von den Stellen, wo d gröfser ist, nach denjenigen, wo d kleiner ist, wenn sich d bei Erhitzung vergröfsert; wird d bei Erhitzung kleiner, d. h. wenn der Körper sich stärker ausdehnt als die Schraubenfüfse, so erfolgt die Bewegung der Streifen in entgegengesetzter Richtung. Zählt man die Zahl N der Streifen, welche bei der Erhitzung des Apparates von t_1^0 bis t_2^0 an einer beliebigen, auf der unteren Fläche des Glases befindlichen Marke oder am Kreuzungspunkt der Fäden im Okular des Fernrohres vorübergehen, so läfst sich der gesuchte lineare Ausdehnungskoeffizient α des Körpers leicht bestimmen. Angenommen, der lineare Ausdehnungskoeffizient der Schraubenfüfse sei gleich β (weiter unten werden wir sehen, wie derselbe bestimmt wird); die Länge der Schraubenfüfse über der Tischfläche bezeichnen wir mit L, die Höhe des zu untersuchenden Körpers mit l; offenbar ist L etwas gröfser als l. Schliefslich nehmen wir an, dafs sich die Temperatur um $\tau^0 = t_2 - t_1$ verändert habe.

Die Änderung Δ der Dicke d ist offenbar gleich $N\frac{\lambda}{2}$; hieraus ist klar, dafs

$$\pm\Delta = \pm N\frac{\lambda}{2} = L\beta\tau - l\alpha\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

wonach eben die gesuchte Gröfse α bestimmt wird. Die Vorzeichen $\pm$

zeigen, daſs $N\frac{\lambda}{2}$ der Differenz $L\beta\tau - l\alpha\tau$ oder der umgekehrten Differenz $l\alpha\tau - L\beta\tau$ gleich ist, je nachdem, welche von ihnen positiv ist.

Wenn man gelbes Licht einer Natriumflamme benutzt, so ist $\frac{\lambda}{2} = 0{,}000\,294$ mm; eine derartige Änderung der Dicke d bewirkt bereits eine so groſse Verschiebung der Streifen, daſs ein Streifen an die Stelle des benachbarten tritt. Wir können indes noch die Verschiebung der Streifen um 0,1 ihres gegenseitigen Abstandes beobachten; hieraus folgt, daſs die Gröſse Δ mit einer Genauigkeit bis zu 0,000 03 mm bestimmt werden kann. Fizeau versah die Glasoberfläche mit 10, Benoît mit 25 Punkten, welche zur genauen Bestimmung geringer Verschiebungen einer ganzen Reihe von Streifen dienten. Das Mittel aus sämtlichen Messungen ergab die Gröſse der Verschiebung der Streifen bis auf einen Bruchteil ihres gegenseitigen Abstandes.

Die Formel (19) ist nicht ganz genau, da bei der Ableitung derselben nicht in Betracht gezogen wurde, daſs sich mit der Änderung der Temperatur die Wellenlänge λ in der Luft ändert. Es ist nicht schwer, die entsprechende Korrektion einzuführen.

Zur Bestimmung der Gröſse β hebt man das Tischchen höher und beobachtet die Interferenzstreifen, welche zwischen der Oberfläche des Tischchens (auf den kein Körper gelegt ist) und der unteren Fläche des Glases zur Erscheinung kommen.

Benoît hat die Methode von Fizeau sorgfältig untersucht und sie in vielem vervollkommnet; die Resultate seiner Arbeiten sind in zwei umfangreichen Abhandlungen dargelegt.

Er erhielt für den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten der Schrauben aus der Legierung Pt und 10 Proz. Ir

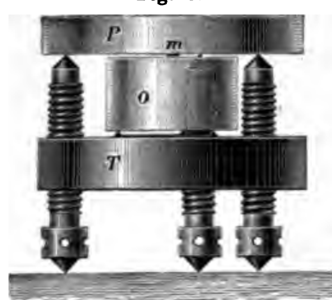
$$\alpha_t = (8539{,}6 + 2{,}298\,t)\,10^{-9}.$$

Von groſsem Interesse ist die von Abbe umgestaltete Fizeausche Methode. Der Apparat von Abbe ist von Pulfrich beschrieben und später (1898) noch vervollkommnet worden. Abbe benutzte als Lichtquelle zwei oder drei Linien, welche von einer leuchtenden Geiſslerschen Röhre ausgehen und verschiedene Wellenlängen besitzen. Hierdurch wird die ermüdende Zählung der während der Erhitzung des Apparates, d. h. bisweilen im Laufe mehrerer Stunden an den Marken vorübergehenden Streifen vermieden. Nach der Methode von Abbe genügt es, die Abstände der Marke von der nächsten Mittellinie zweier Streifen für zwei oder besser für drei verschiedene λ bei den Temperaturen t_1 und t_2 zu messen.

Da wir auf weitere Details nicht eingehen können, beschränken wir uns auf eine kurze Beschreibung der Konstruktion des Abbeschen Apparates. Der Interferenzapparat ist in Fig. 41 (a. f. S.) abgebildet.

O stellt eine aus der zu untersuchenden Substanz angefertigte Plat dar; *P* ist die Glasplatte, deren Flächen nicht ganz parallel (der Winl zwischen denselben beträgt 20′) sind, infolgedessen die von oben sen recht zur unteren Seite der Platte fallenden und von der oberen Sei reflektierten Strahlen seitwärts abgelenkt werden und sich mit d interferierenden Strahlen, welche von der unteren Fläche der Platte und von der oberen Fläche des Körpes *O* reflektiert werden, nicht ve mischen. Als Marke dient ein versilberter Kreis *m*. In Fig. 42a i der Vertikalschnitt des ganzen Apparates, und in Fig. 42b der Hor zontalschnitt seines oberen Teil gegeben. Der Interferenzapparat befindet sich in dem Gefäfse *G*, dess Temperatur geändert werden kan Die Strahlen einer Geifslerschen Röh werden durch das kleine Prisma in der Richtung *pO* reflektiert u dann mit Hülfe der Prismen P_1 u P_2 senkrecht nach unten gericht Auf dem Rückwege gelangen sie das Fernrohr *F*, das zur Beobachtu der Interferenzstreifen dient. Die Streifen bilden ein System einander paralleler Linien, da die Lu schicht zwischen *P* und *O* (Fig. 41) durch zwei, nicht ganz paral eingestellte Flächen (Bd. II) begrenzt wird.

Fig. 41.



Aufser Pulfrich haben noch Weidmann, Reimerdes u. a. d Abbeschen Apparat benutzt. In letzter Zeit hat Abbe eine ne Vervollkommnung eingeführt, indem er das Tischchen durch ein Hohlcylinder ersetzte, welcher aus Quarz parallel zur optischen Acl ausgeschnitten wird. Die Höhe des Cylinders (oder richtiger Ring beträgt 10 mm, der lichte Durchmesser 25 mm. Er liegt auf ei Quarzplatte und eine gleiche dient ihm als Deckel. Innerhalb (Ringes werden die zu untersuchenden Platten befestigt. Alles Übri ist aus dem Vorhergehenden verständlich. Diese Anwendung (Quarzes macht es notwendig, die Wärmeausdehnung dieses Stoffes a das sorgfältigste zu bestimmen. Die hierher gehörigen Arbeiten werd wir im nächsten Paragraphen anführen.

Tutton veränderte die Fizeau-Abbesche Methode, indem er a die obere Fläche des zu untersuchenden Körpers eine Aluminiumpla legte, deren Dicke etwa 0,4 der Länge der über das Tischchen herv ragenden Schraubenenden beträgt. Die Ausdehnung der Aluminiu platte und der Schrauben ist in diesem Falle die gleiche, so dafs (Verschiebung der Interferenzstreifen nur von der Ausdehnung (untersuchten Körpers herrührt.

Morley und Rogers haben die Wärmeausdehnung von Met

stäben mittels einer Interferenzmethode, die an die Michelsonsche (Bd. II, S. 747) erinnert, gemessen.

§ 3. Messungsresultate der Ausdehnung fester Körper. Nachstehend geben wir einige Resultate der Messungen, die an isotropen festen Körpern, mittels der in § 2 besprochenen Methoden, vorgenommen wurden.

Hallström hat zuerst den Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur behandelt; er drückte die Länge l_t eines Glas- und eines Messingstabes als empirische Funktion in der Form (2),

Fig. 42 a.

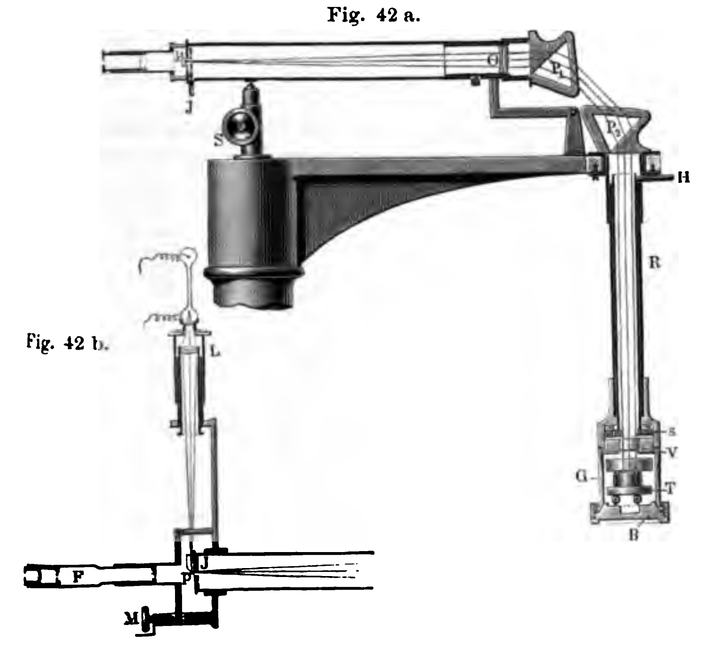


Fig. 42 b.

S. 91 aus, aus der sich der Ausdehnungskoeffizient α leicht ergiebt (s. Formel 6 oder 7, S. 91 u. 92).

Wir wollen nun einige von den wichtigsten Resultaten verschiedener Messungen der Ausdehnungskoeffizienten angeben.

Matthiesen bestimmte die Konstanten A und B der Formel (2) für eine Reihe von Metallen und berechnete hieraus die mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten α_{100} für das Intervall von 0^0 bis 100^0. Demnach setzte Matthiesen

$$l_t = l_0(1 + At + Bt^2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Wir geben hier einige von seinen Zahlenwerten wieder:

	$A\,10^8$	$B\,10^{10}$	$10^8\,\alpha_{100}$
Kadmium	2693	466	3159
Blei	2726	74	2800
Kupfer	1481	185	1666
Palladium	1011	93	1104
Platin	851	35	886

Le Chatelier hat den mittleren linearen Ausdehnungskoeffiziente: α_T zwischen 0° und einer hohen Temperatur T bestimmt. Wi lassen einige Zahlenwerte zum Vergleiche mit den Werten α_{40}, die vo Fizeau gefunden wurden, folgen:

	$10^7\,\alpha_{40}$	$10^7\,\alpha_T$	T Grad
Weiches Eisen	120	145	1000
Harter Stahl	110	149	1000
Graues Gufseisen	106	175	1000
Kupfer	170	200	1000
Nickel	127	182	1000
Platin	90	113	1000
Aluminium	231	315	600
Silber	192	205	900

Lémeray (1900) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Gröf αT, wo T die absolute Schmelztemperatur ist, für viele Metalle de gleichen Wert (etwa 0,02) besitzt.

Glatzel fand, dafs bei wiederholter Erhitzung und Abkül lung von Metalldraht, wie er im Handel vorkommt, die ersten E wärmungen zu kleine, die ersten Abkühlungen zu grofse Werte des Koefi zienten α_t ergeben. Diese Werte nähern sich allmählich und werde erst nach mehrfachem Erhitzen und Abkühlen einander gleich. S z. B. ergab sich für Stahl bei der ersten Erhitzung $\alpha = 0{,}001\,01$, b der ersten Abkühung $\alpha = 0{,}001\,32$; bei der dritten Abkühlung w $\alpha = 0{,}001\,29$, bei der vierten Erhitzung $\alpha = 0{,}001\,22$. Diese E scheinung erklärt sich aus der inneren Spannung, die von der He stellung des Drahtes herrührt.

Eine sehr genaue Bestimmung der Ausdehnungskoeffizienten v Pt, Pd, Ag, Ni, Fe, Pt-Ir-Legierung, Stahl und Constantan hab Holborn und Day (1900) ausgeführt.

Scheel (1902) hat nach der Fizeau-Pulfrichschen Methode d lineare Ausdehnung von Quarz in der Richtung der Achse (s. unte von amorphem Quarz (s. unten), von Pt, Pd, Berliner Porzellan u Jenaer Borosilikatglas 59''' bestimmt.

Wir stellen einige Resultate zusammen.

Platin:

Scheel: $l_t = l_0(1 + 8{,}806 \cdot 10^{-6} t + 0{,}00195 \cdot 10^{-6} t^2)$,

Holborn u. Day: $l_t = l_0(1 + 8{,}868 \cdot 10^{-6} t + 0{,}001324 \cdot 10^{-6} t^2)$,

Benoît: $l_t = l_0(1 + 8{,}901 \cdot 10^{-6} t + 0{,}00121 \cdot 10^{-6} t^2)$.

Palladium:

Scheel: $l_t = l_0(1 + 11{,}612 \cdot 10^{-6} t + 0{,}00323 \cdot 10^{-6} t^2)$,

Holborn u. Day: $l_t = l_0(1 + 11{,}670 \cdot 10^{-6} t + 0{,}002187 \cdot 10^{-6} t^2)$,

Porzellan:

Scheel: $l_t = l_0(1 + 2{,}721 \cdot 10^{-6} t + 0{,}00306 \cdot 10^{-6} t^2)$.

Jenaer Glas 59^{III}:

Scheel: $l_t = l_0(1 + 5{,}608 \cdot 10^{-6} t + 0{,}00290 \cdot 10^{-6} t^2)$.

Dahlander untersuchte den Einfluſs des Dehnens von Metalldrähten auf ihren Koeffizienten der linearen Wärmeausdehnung; es erwies sich, daſs dieser Koeffizient gröſser ist, wenn der Draht einer Dehnung ausgesetzt war. Dahlander zeigte jedoch, daſs diese Änderung direkt von der Verringerung des Youngschen Moduls (Bd. I, S. 700), d. h. von der Vergröſserung der Dehnbarkeit mit steigender Temperatur herrührt. Wenn man einen gedehnten Draht erhitzt, so tritt zu der Ausdehnung, infolge der Erhitzung, noch eine Vergröſserung der Länge, infolge der Dehnbarkeit, hinzu, woraus sich auch die scheinbare Vergröſserung des Ausdehnungskoeffizienten ergiebt. Dahlander giebt folgende, leicht abzuleitende Formel

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{P}{s(t'-t)}\left(\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

In derselben bedeutet α_1 den mittleren Ausdehnungskoeffizienten für das Temperaturintervall t und t' für einen nicht gedehnten Draht, α_2 für einen mittels des Gewichtes P gedehnten Draht; s ist die Fläche des Querschnittes des Drahtes; E_t und $E_{t'}$ sind Youngsche Module bei den Temperaturen t und t'. Es ist klar, daſs $\alpha_2 > \alpha_1$ ist, wenn $E_{t'} < E_t$.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft besitzt Kautschuk. Ein gedehnter Kautschukstreifen (oder -röhre) wird beim Erhitzen kürzer, d. h. sein linearer Ausdehnungskoeffizient α ist in der Richtung der Ausdehnung negativ. Diese Erscheinung hat Joule entdeckt. Streicht durch eine stark gedehnte Kautschukröhre ein heiſser Dampfstrom, so verkürzt sie sich merklich. Bjerken zeigte, daſs schon bei verhältnismäſsig geringer Spannung, nämlich wenn die Verlängerung 0,1 der ursprünglichen Länge beträgt, der Koeffizient α negativ ist und zwar $\alpha = -0{,}00012$. Ist die Länge 2,3 mal gröſser als die normale, so ist $\alpha = -0{,}00051$. Lieſse sich die Dahlandersche

Formel auf Kautschuk anwenden, für welchen $\alpha_2 < \alpha_1$, da $\alpha_1 >$ $\alpha_2 < 0$, so wäre der Schlufs zu ziehen, dafs für Kautschuk $E_{t'} >$; d. h. dafs der Youngsche Modul mit der Temperatur wächst. l Versuche von Rufsner haben indes ergeben, dafs die Verlängeru des durch ein Gewicht gedehnten Kautschuks sich mit der Temperat bedeutend vergröfsert. Hiernach ist klar, dafs der Youngsche Mod wie auch zu erwarten ist, mit wachsender Temperatur kleiner wi und dafs demgemäfs die Dahlandersche Formel auf Kautschuk ni anwendbar ist.

Der Sachverhalt ist durch die Versuche von Lebedew aufgekl worden; er fand, dafs sich die Dichte gedehnten Kautschuks r wachsender Temperatur, ungeachtet der Längenabnahme desselb verringert. Hieraus folgt, dafs gedehnter Kautschuk einen po tiven Ausdehnungskoeffizienten, senkrecht zur Längsrichtung, d. zur Richtung der spannenden Kraft, besitzt. Dieses deutet darauf h dafs gedehnter Kautschuk ein anisotroper Körper ist und demn auch zu derjenigen Gruppe von Körpern gerechnet werden kann, welchen sich in verschiedenen Richtungen ungleichnamige Ausdehnun koeffizienten ergeben, welche wir noch in § 4 besprechen werd Auch M. Cantone und G. Contino zeigten, dafs das Volumen gedehnten Kautschuks einen stets positiven Temperaturkoeffizienten sitzt. Überdies hat Kundt gezeigt, dafs gedehnter Kautschuk Eigenschaft des Dichroismus besitzt, was schon direkt auf die isotropie desselben hindeutet.

Schumacher, Pohrt und Moritz (in Pulkowo) fanden Jahre 1849, dafs sich Eis bei Abkühlung unter 0° zusammenzieht dafs demgemäfs H_2O nur von + 4° bis 0° und aufserdem plötz im Momente des Erstarrens sich ausdehnt. Sie erhielten für linearen Ausdehnungskoeffizienten des Eises den Wert 0,000 05 Spätere Untersuchungen von Plücker und Geifsler ergaben die Z 0,000 052 8. Dewar (1902), welcher für eine grofse Reihe von Körp die Ausdehnung zwischen — 188,7° (flüssige Luft) und + 17° bestin hat, fand für den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Eises diesem Temperaturintervall $\alpha = 0{,}000\,027$, also etwa die Hälfte Wertes, welcher zwischen 0° und — 20° gilt. Für festes Que silber zwischen — 38,8° und — 188,7° ist ferner $3\alpha = 0{,}000\,08$

Die Koeffizienten der Volumausdehnung verschiedener Gl sorten sind von Regnault untersucht worden; er fand, dafs Werte zwischen 0,000 021 44 und 0,000 027 58 schwanken und z je nach der Zusammensetzung, der Herstellungsweise und sogar Form des Glases. Schott fand später, dafs rasch abgekühltes G welches eine innere Spannung besitzt, einen gröfseren Ausdehnu koeffizienten hat als langsam gekühltes, welches in höherem Gr isotrop ist.

Im Jahre 1849 erschien die umfangreiche Untersuchung von Schott und Winkelmann über die Abhängigkeit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten α des Glases von seiner Zusammensetzung. Sie haben 30 Sorten Jenaer Glas untersucht, wobei sich ergab, dafs die Werte α innerhalb sehr weiter Grenzen und zwar zwischen $\alpha = 0{,}0000110$ ($41\,B_2O_3$ und $59\,ZnO$) und $\alpha = 0{,}0000337$ ($57\,SiO_2$, $13\,K_2O$, $13\,Na_2O$, $12\,Al_2O_3$ und $5\,ZnO$) schwanken. Hierbei erwies es sich, dafs sich α für jede einzelne Glassorte auf Grund der Formel

$$\alpha = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 \ldots$$

angenähert berechnen läfst, wo $a_1, a_2, a_3 \ldots$ die Gewichtsmengen der in einer Gewichtseinheit Glas enthaltenen Substanzen, $x_1, x_2, x_3 \ldots$ charakteristische Konstanten dieser Substanzen bedeuten. So ist z. B. $10^7 x = 10{,}0$ für Na_2O, 8,5 für K_2O, 5,0 für Al_2O_3, 3,0 für PbO, 1,8 für ZnO, 0,1 für MgO u. s. w. Das Vorhandensein von Na_2O und K_2O ruft ganz besonders eine Vergröfserung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases hervor.

Die beim Glase beobachteten Erscheinungen der thermischen Nachwirkung, die insbesondere von Marchis untersucht wurden, haben wir bereits oben besprochen.

Matthiesen hat die Wärmeausdehnung von Legierungen untersucht; er fand, dafs die Ausdehnung einer Legierung bei allen Temperaturen gleich ist der Summe der Ausdehnungen der einzelnen Bestandteile bei den nämlichen Temperaturen, oder, anders ausgedrückt, dafs der Koeffizient der Volumausdehnung α der Legierung, deren Volumen v die Volumina $v_1, v_2, v_3, \ldots v_i$ der einzelnen Bestandteile mit den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots \alpha_i$ enthält, das Mittel aus den Gröfsen α_i darstellt, welches nach der sogenannten Mischungsformel

$$\alpha = \frac{\Sigma \alpha_i v_i}{\Sigma v_i} = \frac{\Sigma \alpha_i v_i}{v}$$

oder

$$v\alpha = \Sigma v_i \alpha_i$$

berechnet wird. Dies bestätigte z. B. Stadthagen für Magnalium (Al + Mg). Le Chatelier untersuchte die Wärmeausdehnung von Cu—Sb- und Cu—Al-Legierungen.

Einige Substanzen weisen bei ihrer Ausdehnung gewisse Eigentümlichkeiten auf:

Svedelius fand bei Fe und Stahl anomales Verhalten in der Nähe von 660° und von 730° und zwar eine anomale Kontraktion während der Erwärmung und eine ebensolche Ausdehnung bei der Abkühlung. Er untersuchte die Abhängigkeit dieser beiden kritischen Punkte von dem Kohlengehalt des Stahls. Ähnliche Untersuchungen über anomale Ausdehnung des Eisens hat auch Le Chatelier ausgeführt (1899).

Formel auf Kautschuk anwenden, für welchen $\alpha_2 < \alpha_1$, da $\alpha_1 > 0$
$\alpha_2 < 0$, so wäre der Schlufs zu ziehen, dafs für Kautschuk $E_{t'} > E$
d. h. dafs der Youngsche Modul mit der Temperatur wächst. Di
Versuche von Rufsner haben indes ergeben, dafs die Verlängerun
des durch ein Gewicht gedehnten Kautschuks sich mit der Temperatu
bedeutend vergröfsert. Hiernach ist klar, dafs der Youngsche Modu
wie auch zu erwarten ist, mit wachsender Temperatur kleiner wir
und dafs demgemäfs die Dahlandersche Formel auf Kautschuk nich
anwendbar ist.

Der Sachverhalt ist durch die Versuche von Lebedew aufgeklär
worden; er fand, dafs sich die Dichte gedehnten Kautschuks mi
wachsender Temperatur, ungeachtet der Längenabnahme desselbe
verringert. Hieraus folgt, dafs gedehnter Kautschuk einen posi
tiven Ausdehnungskoeffizienten, senkrecht zur Längsrichtung, d. l
zur Richtung der spannenden Kraft, besitzt. Dieses deutet darauf hi
dafs gedehnter Kautschuk ein anisotroper Körper ist und demnac
auch zu derjenigen Gruppe von Körpern gerechnet werden kann, b
welchen sich in verschiedenen Richtungen ungleichnamige Ausdehnung
koeffizienten ergeben, welche wir noch in § 4 besprechen werde
Auch M. Cantone und G. Contino zeigten, dafs das Volumen d
gedehnten Kautschuks einen stets positiven Temperaturkoeffizienten b
sitzt. Überdies hat Kundt gezeigt, dafs gedehnter Kautschuk d
Eigenschaft des Dichroismus besitzt, was schon direkt auf die A
isotropie desselben hindeutet.

Schumacher, Pohrt und Moritz (in Pulkowo) fanden i
Jahre 1849, dafs sich Eis bei Abkühlung unter 0° zusammenzieht u
dafs demgemäfs H_2O nur von + 4° bis 0° und aufserdem plötzli
im Momente des Erstarrens sich ausdehnt. Sie erhielten für d
linearen Ausdehnungskoeffizienten des Eises den Wert 0,000051
Spätere Untersuchungen von Plücker und Geifsler ergaben die Za
0,0000528. Dewar (1902), welcher für eine grofse Reihe von Körpe
die Ausdehnung zwischen — 188,7° (flüssige Luft) und + 17° bestim
hat, fand für den linearen Ausdehnungskoeffizienten des Eises
diesem Temperaturintervall $\alpha = 0{,}000027$, also etwa die Hälfte d
Wertes, welcher zwischen 0° und — 20° gilt. Für festes Quec
silber zwischen — 38,8° und — 188,7° ist ferner $3\alpha = 0{,}000088$

Die Koeffizienten der Volumausdehnung verschiedener Gla
sorten sind von Regnault untersucht worden; er fand, dafs d
Werte zwischen 0,00002144 und 0,00002758 schwanken und zw
je nach der Zusammensetzung, der Herstellungsweise und sogar d
Form des Glases. Schott fand später, dafs rasch abgekühltes Gl
welches eine innere Spannung besitzt, einen gröfseren Ausdehnung
koeffizienten hat als langsam gekühltes, welches in höherem Gra
isotrop ist.

Im Jahre 1849 erschien die umfangreiche Untersuchung von Schott und Winkelmann über die Abhängigkeit des kubischen Ausdehnungskoeffizienten α des Glases von seiner Zusammensetzung. Sie haben 30 Sorten Jenaer Glas untersucht, wobei sich ergab, dafs die Werte α innerhalb sehr weiter Grenzen und zwar zwischen $\alpha = 0{,}0000110$ ($41\,B_2O_3$ und $59\,ZnO$) und $\alpha = 0{,}0000337$ ($57\,SiO_2$, $13\,K_2O$, $13\,Na_2O$, $12\,Al_2O_3$ und $5\,ZnO$) schwanken. Hierbei erwies es sich, dafs sich α für jede einzelne Glassorte auf Grund der Formel

$$\alpha = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 \ldots$$

angenähert berechnen läfst, wo $a_1, a_2, a_3 \ldots$ die Gewichtsmengen der in einer Gewichtseinheit Glas enthaltenen Substanzen, $x_1, x_2, x_3 \ldots$ charakteristische Konstanten dieser Substanzen bedeuten. So ist z. B. $10^7 x = 10{,}0$ für Na_2O, 8,5 für K_2O, 5,0 für Al_2O_3, 3,0 für PbO, 1,8 für ZnO, 0,1 für MgO u. s. w. Das Vorhandensein von Na_2O und K_2O ruft ganz besonders eine Vergröfserung des Ausdehnungskoeffizienten des Glases hervor.

Die beim Glase beobachteten Erscheinungen der thermischen Nachwirkung, die insbesondere von Marchis untersucht wurden, haben wir bereits oben besprochen.

Matthiesen hat die Wärmeausdehnung von Legierungen untersucht; er fand, dafs die Ausdehnung einer Legierung bei allen Temperaturen gleich ist der Summe der Ausdehnungen der einzelnen Bestandteile bei den nämlichen Temperaturen, oder, anders ausgedrückt, dafs der Koeffizient der Volumausdehnung α der Legierung, deren Volumen v die Volumina $v_1, v_2, v_3, \ldots v_i$ der einzelnen Bestandteile mit den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots \alpha_i$ enthält, das Mittel aus den Gröfsen α_i darstellt, welches nach der sogenannten Mischungsformel

$$\alpha = \frac{\Sigma \alpha_i v_i}{\Sigma v_i} = \frac{\Sigma \alpha_i v_i}{v}$$

oder

$$v\alpha = \Sigma v_i \alpha_i$$

berechnet wird. Dies bestätigte z. B. Stadthagen für Magnalium (Al + Mg). Le Chatelier untersuchte die Wärmeausdehnung von Cu—Sb- und Cu—Al-Legierungen.

Einige Substanzen weisen bei ihrer Ausdehnung gewisse Eigentümlichkeiten auf:

Svedelius fand bei Fe und Stahl anomales Verhalten in der Nähe von 660° und von 730° und zwar eine anomale Kontraktion während der Erwärmung und eine ebensolche Ausdehnung bei der Abkühlung. Er untersuchte die Abhängigkeit dieser beiden kritischen Punkte von dem Kohlengehalt des Stahls. Ähnliche Untersuchungen über anomale Ausdehnung des Eisens hat auch Le Chatelier ausgeführt (1899).

Guillaume hat die Wärmeausdehnung von verschiedenen Legie rungen aus Ni und Stahl untersucht. Den geringsten Ausdehnungs koeffizienten (10 mal kleiner als bei Pt) besitzt die 35,7 Proz. Ni ent haltende Legierung; der mittlere Koeffizient zwischen 0^0 und t^0 beträg $(0,877 + 0,001\,27\,t)\,10^{-6}$; die Dichte dieser Legierung ist 8,098 Durch mechanische Bearbeitung gelang es ihm einen Draht herzustellen dessen Ausdehnung zwischen 0^0 und 26^0 etwa 61 mal kleiner war al die des Platins.

Die Ausdehnungskoeffizienten α von Ebonit und Guttaperch wachsen rasch mit der Temperatur. Kohlrausch erhielt für Eboni $\alpha = 7700 \,.\, 10^{-8}$ zwischen 17^0 und 25^0 und $\alpha = 8420 \,.\, 10^{-8}$ zwische 25^0 und 30^0. Rufsner fand für Guttapercha:

t	10^0	20^0	30^0	40^0
$18^8\,\alpha$	18 200	19 830	21 500	23 200

Geschmolzenes und darauf wieder erstarrtes Jodsilber besitzt wie Fizeau gezeigt hat, einen negativen kubischen Ausdehnungs koeffizienten α bei allen Temperaturen zwischen -10^0 und $+70^0$ d. h. es zieht sich bei Erwärmung zusammen und dehnt sich bei Ab kühlung aus. Fizeau fand, dafs $10^8\alpha = -417$ und $10^8\,\frac{d\alpha}{dt} = -4,$

Letztere Zahl zeigt, dafs α bei sinkender Temperatur wächst (nac 0 hin) und dafs bei $t = -60^0$ wahrscheinlich $\alpha = 0$ ist, d. h., dal bei dieser Temperatur die Dichte des Jodsilbers ihren geringste Wert erreicht.

Rodwell zeigte, dafs die Abnahme des Volumens bis 142^0 for dauert; bei dieser Temperatur erreicht die Dichte des Jodsilbers il Maximum, bei weiterer Erwärmung dehnt sich Jodsilber wieder au diese Ausdehnung setzt sich auch über den Schmelzpunkt (527^0 hinaus fort.

Da die Krystalle des regulären Systems (Bd. I, S. 672) isotro sind, so brauchen wir auf ihr Verhalten beim Erwärmen nicht ei zugehen; nur auf die Eigentümlichkeiten zweier zu diesem System g hörender Substanzen soll noch hingewiesen werden.

Nach den Untersuchungen von Fizeau betrug der kubische Au dehnungskoeffizient α des Diamants

$$10^9_\alpha = 16,86 + 43,4\,t.$$

Bei $t = -38,8^0$ erhält man $\alpha = 0$, bei $t < -38,8^0$ wir $\alpha < 0$; hieraus folgt, dafs der Diamant das Dichtemaximum b $t = -38,8^0$ erreicht.

Für Kupferoxydul fand Fizeau:

$$10^9\alpha = -284 + 69,2\,t.$$

Bei $t > 4{,}1^0$ haben wir $\alpha > 0$; bei $t = 4{,}1^0$ $\alpha = 0$ und endlich bei $t < 4{,}1^0$ $\alpha < 0$; Kupferoxydul besitzt demnach die gröfste Dichte bei $t = 4{,}1^0$, d. h. fast bei derselben Temperatur wie Wasser.

Sehr gering ist die Wärmeausdehnung des amorphen (geschmolzenen) Quarzes. Holborn und Henning (1903) fanden zwischen 0^0 und 1000^0

$$10^6 \alpha = 0{,}54.$$

Scheel (1903) giebt für die Länge l_t bei t^0 zwischen 0^0 und 100^0 den Ausdruck

$$l_t = l_0 \{1 + 0{,}322 \,.\, 10^{-6} t + 0{,}001\,47 \,.\, 10^{-6} t^2\},$$

während P. Chappuis (1903)

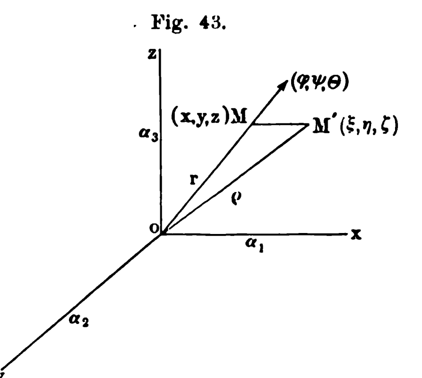
$$l_t = l_0 \{1 + 0{,}385 \,.\, 10^{-6} t + 0{,}001\,15 \,.\, 10^{-6} t^2\}$$

findet.

Zum Schlufs dieses Abschnittes über die Wärmeausdehnung isotroper fester Körper wollen wir noch darauf hinweisen, dafs in der Reichsanstalt zu Charlottenburg eine Reihe von Bestimmungen der Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Glassorten, Metalle u. s. w. unternommen worden ist.

§ 4. Einflufs der Temperatur auf das Volumen anisotroper Körper; Ausdehnung der Krystalle. Mitscherlich machte zuerst die Entdeckung, dafs anisotrope Krystalle, d. h. solche, die nicht zum regulären System gehören, sich bei Erwärmung nach verschiedenen Richtungen ungleich ausdehnen. Er fand dies bei der Messung des Flächenwinkels an einer der Kanten eines Kalkspatkrystalles, wobei sich ergab, dafs dieser Winkel sich bei Temperaturerhöhung ändert. Dies bedeutet, dafs der Krystall bei seiner Ausdehnung seine Form nicht beibehält, was unmöglich wäre, wenn der Krystall sich nach allen Richtungen gleichmäfsig ausdehnen würde. Um die Ausdehnungskoeffizienten selbst zu bestimmen, stellte Mitscherlich in Gemeinschaft mit Dulong den Koeffizienten γ der kubischen Ausdehnung des Krystalles fest. Zum besseren Verständnis der Berechnungen von Mitscherlich wollen wir in Kürze die Frage der Ausdehnung anisotroper Körper betrachten und einige Formeln geben.

Fig. 43.



Nehmen wir an, dafs in einem anisotropen Medium drei zu einander senkrechte Richtungen vorhanden sind, denen die linearen Aus-

dehnungskoeffizienten α_1, α_2, α_3 entsprechen und dafs zugleich diese Richtungen folgende wichtige Eigentümlichkeit besitzen: die Moleküle welche längs der geometrischen Geraden, die einer dieser Richtungen parallel ist, gelagert sind, bleiben auf dieser Geraden; anders ausgedrückt, die Molekülreihe ändert ihre Richtung bei Änderung der Temperatur nicht, wenn die Reihe einer dieser Richtungen parallel ist Die Koeffizienten α_1, α_2 und α_3 nennen wir Hauptkoeffizienten

Wir legen durch einen beliebigen Punkt o (Fig. 43) die Koordinatenachsen in den drei erwähnten Richtungen; es sei $M(x, y, z)$ die Lage eines beliebigen Punktes bei 0°. Bei t^0 nimmt derselbe eine neue Lage $M'(\xi, \eta, \zeta)$ an, deren Koordinaten durch die Bedingungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \xi &= x(1 + \alpha_1 t) \\ \eta &= y(1 + \alpha_2 t) \\ \zeta &= z(1 + \alpha_3 t) \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (22$$

bestimmt werden.

Die Gerade $oM = r$ geht in $oM' = \varrho$ über; hieraus folgt, dal sich bei Änderung der Temperatur nicht allein die Länge, sondern auc die Richtung der Molekülreihe ändert. Wir setzen

$$\varrho = r(1 + \beta t) \quad \ldots \ldots \quad (2$$

wobei wir mit β den linearen Ausdehnungskoeffizienten in der Ricl tung oM bezeichnen, welche mit den Koordinatenachsen die Wink φ, ψ und Θ bildet. Nimmt man die Summe der Quadrate der Gröfse (22) und setzt $x = r \cos \varphi$, $y = r \cos \psi$, $z = r \cos \Theta$, so erhält ma

$$\varrho^2 = r^2[(1 + \alpha_1 t)^2 \cos^2 \varphi + (1 + \alpha_2 t)^2 \cos^2 \psi + (1 + \alpha_3 t)^2 \cos^2 \Theta$$

Da die Gröfsen αt klein sind, so kann man die Quadrate de selben vernachlässigen und erhält dann

$$\varrho^2 = r^2 + 2 r^2 t (\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \Theta).$$

Die ins Quadrat erhobene Gleichung (23) ergiebt auf diesell Weise

$$\varrho^2 = r^2 + 2 r^2 t \beta.$$

Vergleicht man die beiden letzten Formeln, so folgt

$$\beta = \alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \Theta \quad \ldots \quad (2$$

Stellen wir uns drei zu einander senkrechte Richtungen mit d linearen Ausdehnungskoeffizienten β_1, β_2, β_3 vor, welche mit den Koo dinatenachsen die Winkel φ_1, φ_2, φ_3, ψ_1, ψ_2, ψ_3, θ_1, θ_2, θ_3 bilden u substituieren wir für die drei β Ausdrücke von der Form (24). Su miert man dieselben, so erhält man

$$\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \quad \ldots \quad (2$$

Die Summe der linearen Ausdehnungskoeffiziente nach beliebigen drei zu einander senkrechten Richtunge

ergiebt **einen konstanten Wert, welcher der Summe der drei Hauptkoeffizienten gleich ist.**

Legen wir durch o eine Gerade, welche mit den Koordinatenachsen gleiche Winkel ω bildet, so dafs $\varphi = \psi = \Theta = \omega$. Da $\cos^2\varphi + \cos^2\psi + \cos^2\Theta = 1$ ist, so haben wir $3\cos^2\omega = 1$ oder $\cos\omega = \frac{1}{\sqrt{3}}$, wonach $\omega = 54^0\,44'$ ist.

Den linearen Ausdehnungskoeffizienten β', welcher dieser Richtung entspricht, erhalten wir aus (24), indem wir $\cos^2\varphi = \cos^2\psi = \cos^2\Theta = \frac{1}{3}$ substituieren

$$\beta' = \tfrac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) \quad \ldots \ldots \quad (26)$$

In der Richtung ω haben wir den Mittelwert der drei Ausdehnungskoeffizienten nach drei beliebigen, zu einander senkrechten Richtungen.

Schneiden wir aus dem Körper ein rechtwinkeliges Parallelepipedon aus, dessen Seiten bei 0^0 gleich l_1, l_2 und l_3 sind; das Volumen V_0 bei 0^0 ist gleich $V_0 = l_1 l_2 l_3$. Bei t^0 sei das Volumen gleich V; wir setzen

$$V = V_0(1 + \gamma t) \quad \ldots \ldots \quad (27)$$

wobei wir mit γ den kubischen Ausdehnungskoeffizienten bezeichnen. Bei t^0 verwandeln sich die Dimensionen l_1, l_2 und l_3 in $l_1(1 + \beta_1 t)$, $l_2(1 + \beta_2 t)$ und $l_3(1 + \beta_3 t)$; das Produkt derselben ist gleich V. Setzt man dieses Produkt in (27) ein und $V_0 = l_1 l_2 l_3$, so erhält man

$$1 + \gamma t = (1 + \beta_1 t)(1 + \beta_2 t)(1 + \beta_3 t).$$

Lösen wir die Klammern auf, vernachlässigen wir die Produkte der kleinen Gröfsen $\beta_i t$ und dividieren durch t, so erhalten wir $\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3$, was mit Berücksichtigung von (25) und (26)

$$\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 3\beta' \quad \ldots \quad (28)$$

ergiebt.

Der kubische Ausdehnungskoeffizient ist eine konstante Gröfse, welche der Summe der linearen Ausdehnungskoeffizienten nach drei zu einander senkrechten Richtungen oder dem dreifachen mittleren Koeffizienten β' nach der oben erwähnten Richtung ω gleich ist.

In einem **einachsigen** anisotropen Medium besitzt der Ausdehnungskoeffizient einen nach allen zu der Achse senkrechten Richtungen gleichen Wert. Nimmt man ox in der Richtung der Achse, so kann man die Richtungen oy und oz beliebig wählen. Es giebt **zwei Hauptausdehnungskoeffizienten:** α_1 in der Richtung der Achse und α_2 senkrecht zur Achse. Die Formeln vereinfachen sich, da $\alpha_3 = \alpha_2$ ist. Statt (24) erhalten wir jetzt

$$\beta = \alpha_1 \cos^2\varphi + \alpha_2 \sin^2\varphi \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

denn die Achse oy kann in die Ebene, die durch die Linien ox und oM geht, gelegt werden. Statt der Formel (28) erhalten wir jetzt

$$\gamma = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 = \alpha_1 + 2\alpha_2 = 3\beta' \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Kehren wir zu den Versuchen von Mitscherlich zurück, welcher fand, dafs sich der Flächenwinkel beim Kalkspatkrystall bei Erwärmung von 0^0 auf 100^0 ändert und darauf noch den kubischen Ausdehnungskoeffizienten γ bestimmte. Aus der Änderung des Flächenwinkels ergab sich, dafs sich der Krystall in der Richtung längs der Achse stärker ausdehnt, als in der Richtung senkrecht zu derselben, und zwar, dafs

$$\frac{1 + 100\,\alpha_1}{1 + 100\,\alpha_2} = 1{,}003\,42$$

oder, da α_1 und α_2 klein sind, einfacher $1 + 100(\alpha_1 - \alpha_2) = 1{,}00342$, d. h.

$$\alpha_1 - \alpha_2 = 0{,}000\,034\,2.$$

Die Messung von γ ergab die zweite Gleichung

$$\gamma = \alpha_1 + 2\alpha_2 = 0{,}000\,019\,6.$$

Aus den beiden Gleichungen ergiebt sich

$$\alpha_1 = 0{,}000\,029\,3,$$
$$\alpha_2 = -0{,}000\,004\,87.$$

Es erwies sich somit, dafs sich Kalkspat bei Erwärmung in der Richtung der Achse ausdehnt, in der Richtung senkrecht zur Achse aber zusammenzieht.

Nach Mitscherlich hat sich besonders Pfaff mit der Frage der Wärmeausdehnung der Krystalle beschäftigt. Der Apparat, dessen er sich bediente, ist in Fig. 44 abgebildet. Auf den zu untersuchenden Krystall L wird mittels der Feder J das Ende des kurzen, um die Achse F drehbaren Hebelarmes angedrückt; an dem langen Hebelarm H ist der Spiegel G befestigt. Die Achse F des Hebels ruht auf dem Fortsatze E der Hülse D, welche auf die Säule B aufgesetzt ist; der Säule entlang sind Teilstriche aufgetragen, nach denen sich die Höhe der Achse F über der Basis A des Apparates bestimmen läfst. Der Drehungswinkel des Spiegels G um die Achse F wird mittels Fernrohr und Skala (Bd. I, S. 320) bestimmt; diese Drehung ergiebt dann die Differenz zwischen der Ausdehnung des Krystalls L und der Säule B, welche durch Erwärmung des ganzen Apparates hervorgerufen wird. Die Ausdehnung der Säule B wurde ein für allemal bestimmt; man erhielt daher aus den Beobachtungen den gesuchten linearen Ausdehnungskoeffizienten des Krystalls L.

Pfaff bestätigte die Resultate von Mitscherlich; er fand, dafs einige Krystalle sich stärker als irgend ein Metall ausdehnen und dafs der Ausdehnungskoeffizient bei gewissen Krystallen in bestimmten Richtungen negativ ist.

Wir wollen bemerken, dafs bei solchen Krystallen die Wärmeausdehnung in allen Richtungen gleich Null ist, die den Erzeugenden des Kegels parallel sind, dessen Gleichung

$$\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \psi + \alpha_3 \cos^2 \Theta = 0,$$

ist, s. (24). Für einachsige Krystalle, bei denen eine der Gröfsen α_1 oder α_2 negativ ist, ist die Wärmeausdehnung nach allen Richtungen, die mit der Achse einen gewissen Winkel φ bilden, gleich Null; für diesen Winkel haben wir, s. (29),

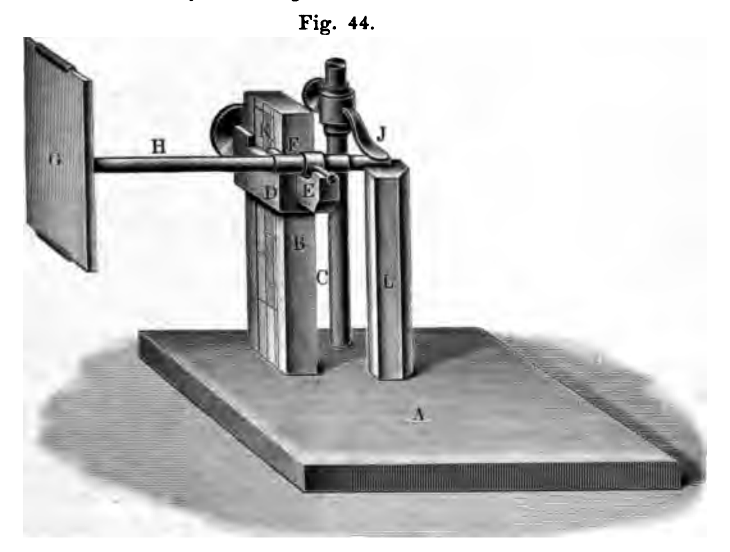
$$\alpha_1 \cos^2 \varphi + \alpha_2 \sin^2 \varphi = 0,$$

wonach

$$tg\, \varphi = \sqrt{-\frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

Die Kontraktion ist in allen Fällen sehr gering; Pfaff meinte daher, dafs die Gröfse γ immer positiv sei, d. h., dafs das Volumen eines

Fig. 44.



Krystalls sich immer mit zunehmender Temperatur vergröfsere. Ferner fand Pfaff, dafs bei den Krystallen des hexagonalen Systems ein konstantes Verhältnis zwischen den optischen und thermischen Eigenschaften derselben zu bemerken sei: negative Krystalle (Bd. II, S. 901) dehnen sich längs der Achse stärker als senkrecht zu derselben aus, während bei positiven Krystallen das Umgekehrte der Fall ist. Bei Krystallen des quadratischen Systems ist ein derartiges Verhältnis nicht zu bemerken.

Die sorgfältigste Untersuchung der Wärmeausdehnung der Krystalle hat Fizeau nach seiner auf S. 97 dargelegten Methode ausgeführt.

Wir lassen hier einige seiner Resultate folgen:

Bei Krystallen des regulären Systems (isotrope Körper) ist di Ausdehnung nach allen Richtungen hin gleich; die Eigentümlichkeiten welche der Diamant und das Kupferoxydul aufweisen, haben wir au S. 106 bereits erwähnt.

Bei einachsigen Krystallen (hexagonales und quadratisches System ist $\alpha_2 = \alpha_3$. Fizeau hat α_1, α_2 und β' gemessen; letztere Gröfs konnte nach der Formel (30) berechnet werden, nach welche $\beta' = \frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\alpha_2)$. Wir geben hier einige Beispiele:

	$10^8 \alpha_1$	$10^8 \alpha_2$	$10^8 \beta'$ (beob.)	$10^8 \beta'$ (berech.
Zirkon	4430	2330	3040	3030
Smaragd	— 106	137	57	56
Kalkspat	2621	— 540	507	514
Quarz	781	1419	1206	1206

Benoît untersuchte nach der Methode von Fizeau die Ausdel nung von Kalkspat und Quarz und bestimmte die Abhängigkeit d Koeffizienten α_1 und α_2 von der Temperatur, indem er sie in die For $\alpha_1 = a_1 + b_1 t$; $\alpha_2 = a_2 + b_2 t$ brachte.

Auf S. 101 hatten wir bei der Beschreibung des Pulfrichsch Apparates darauf hingewiesen, dafs gegenwärtig eine genaue Kenntn der Wärmeausdehnung des Quarzes von grofser Wichtigkeit sei.] handelt sich hierbei um die Ausdehnung parallel der optisch Achse, da die Achsen der S. 101 erwähnten Cylinder die entsprechen Lage besitzen. Für die Länge l_t eines Stabes aus Quarz, parall der optischen Achse, finden

Fizeau (1866): $l_t = l_0 \{1 + 7{,}10 \,.\, 10^{-6} t + 0{,}00885 \,.\, 10^{-6} t^2$
Benoît (1888): $l_t = l_0 \{1 + 7{,}161 \,.\, 10^{-6} t + 0{,}00801 \,.\, 10^{-6} t^2$
Reimerdes (1896): $l_t = l_0 \{1 + 6{,}925 \,.\, 10^{-6} t + 0{,}00819 \,.\, 10^{-6} t^2$
Scheel (1902): $l_t = l_0 \{1 + 7{,}144 \,.\, 10^{-6} t + 0{,}00815 \,.\, 10^{-6} t^2$

In bester Übereinstimmung befinden sich die Resultate von Beno und Scheel. Von der Ausdehnung des amorphen (geschmolzene Quarzes war bereits S. 106 die Rede.

Von den besonderen Eigenschaften geschmolzenen Jodsilbers hab wir auf S. 106 gesprochen. Für Jodsilberkrystalle, die zum hex gonalen System gehören, fand Fizeau bei 40°

$$\alpha_1 = -0{,}000\,003\,97, \qquad \alpha_2 = +0{,}000\,000\,65.$$

Diese Zahlen ergeben für den kubischen Ausdehnungskoeffizienter

$$\gamma = \alpha_1 + 2\alpha_2 = -0{,}000\,002\,67.$$

Hieraus folgt, daſs auch krystallinisches Jodsilber sich bei Erwärmung zusammenzieht.

Wir wollen hier auf die komplizierte Frage der Lage der Achsen der drei Hauptausdehnungen α_1, α_2 und α_3 bei zweiachsigen Krystallen nicht näher eingehen.

Mit der Theorie der Wärmeausdehnung der Krystalle hat sich Fedorow beschäftigt. In seinem Lehrbuch der Krystallographie (St. Petersburg 1901, russ.) erwähnt er S. 338 eine neue optische Methode, welche zur Messung der thermischen Ausdehnung dienen kann. Sie besteht darin, daſs die polierte Oberfläche des Krystalls mit einer dünnen Schicht eines edlen Metalles bedeckt wird, auf welcher ein Diffraktionsgitter (Bd. II, S. 823) eingeritzt wird. Bei Erwärmung des Krystalls findet eine Verschiebung der Diffraktionsspektren statt und aus dieser kann die thermische Ausdehnung bestimmt werden.

Als spezieller Fall der Wärmeausdehnung anisotroper Körper kann (wie auf S. 103 erwähnt) die Ausdehnung des gedehnten Kautschuks betrachtet werden; hierher gehört auch die Ausdehnung einiger nicht homogener, gewissermaſsen anisotroper Körper, wie z. B. Holz. Villari fand, daſs die Querausdehnung bei verschiedenen Holzarten 5 bis 20 mal gröſser als die Längsausdehnung sei.

§ 5. Übersicht der Methoden zur Bestimmung der Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Ausdehnung des Quecksilbers. Da bei Flüssigkeiten nur die Volumausdehnung in Betracht kommt, so ist unter dem Ausdehnungskoeffizienten α derselben stets der kubische Ausdehnungskoeffizient zu verstehen. Die Methoden der Bestimmung der Gröſse α lassen sich in zwei Gruppen teilen.

I. Bei den Methoden der ersten Gruppe wird direkt die Differenz zwischen der Ausdehnung der Flüssigkeit und derjenigen des Gefäſses, in dem sich jene befindet, beobachtet; der Ausdehnungskoeffizient des Gefäſses muſs bekannt sein. Zu diesen Methoden gehören folgende:

1. Die gewöhnliche thermometrische Methode: die Flüssigkeit erfüllt das Reservoir und einen Teil der Röhre, welche genau kalibriert ist; man beobachtet die Niveauänderung des Flüssigkeitsfadens bei Änderung der Temperatur.

2. Die Methode des Gewichtsthermometers.

3. Die Pyknometermethode, welche sich von der vorigen ihrem Wesen nach nicht unterscheidet, da beide Methoden auf die Dichtebestimmung der Flüssigkeit bei Änderung der Temperatur begründet sind.

II. Zur zweiten Gruppe gehören diejenigen Bestimmungsmethoden der Gröſse α, welche als hydrostatische bezeichnet werden können:

4. Die Methode der kommunizierenden Gefäſse, in denen, wie bekannt, die Höhen der Flüssigkeiten umgekehrt proportional ihren Dichten sind.

5. Die Methode, welche auf der Messung des Gewichtsverlustes eines bestimmten Körpers M in einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen beruht. Der Ausdehnungskoeffizient des Körpers M muſs bekannt sein.

Unter den fünf erwähnten Methoden bildet die Methode der kommunizierenden Gefäſse die einzige, nach der die Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten direkt bestimmt werden kann, insofern bei ihr keine vorläufige Bestimmung desselben Koeffizienten für eine andere Substanz erforderlich ist. Die groſse Bedeutung dieser Methode besteht in folgendem: mit Ausnahme der fünften, selten angewandten Methode verlangen die übrigen drei Methoden, welche am häufigsten benutzt werden, die vorhergehende Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten β des gewöhnlich aus Glas hergestellten Gefäſses. Diese Bestimmung kann indes nur durch Beobachtung der Ausdehnung einer in diesem Gefäſse befindlichen Flüssigkeit, deren Ausdehnungskoeffizient α bereits bekannt ist, ausgeführt werden. Um aus diesem „circulus vitiosus" herauszukommen, müssen wir wenigstens für eine beliebige Flüssigkeit α nach einer anderen Methode bestimmen, dann können wir mit Hülfe dieser Flüssigkeit die Gröſse β für das Gefäſs und schlieſslich auch α für jede andere Flüssigkeit finden.

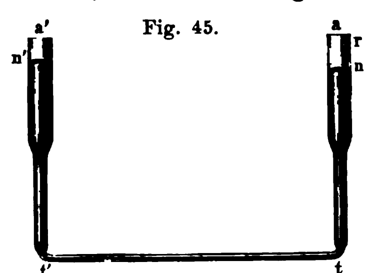


Fig. 45.

Die Methode der kommunizierenden Gefäſse, die auch unter dem Namen der Methode von Dulong und Petit bekannt ist, wurde von den genannten Gelehrten, später auch von anderen, ausschlieſslich für Quecksilber und für Wasser angewandt. Die Theorie dieser Methode besteht in folgenden:

Auf Flüssigkeiten läſst sich offenbar die Formel (18), S. 97 anwenden, welche die Dichten d_0 und d_t bei 0^0 und t^0 zu einander in Beziehung setzt

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \alpha_t t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3$$

wo α_t der mittlere Koeffizient der Volumausdehnung der Flüssigkeit zwischen 0^0 und t^0 ist.

Nehmen wir an, es befände sich eine und dieselbe Flüssigkeit in zwei kommunizierenden Gefäſsen at und $a't'$ (Fig. 45), wobei die Temperatur der Flüssigkeit im Gefäſse at gleich 0^0, im anderen gleich t^0 sei. Die Höhen h_0 und h_t der Flüssigkeitssäulen sind umgekehrt proportional den Dichten d_0 und d_t der Flüssigkeit, d. h.

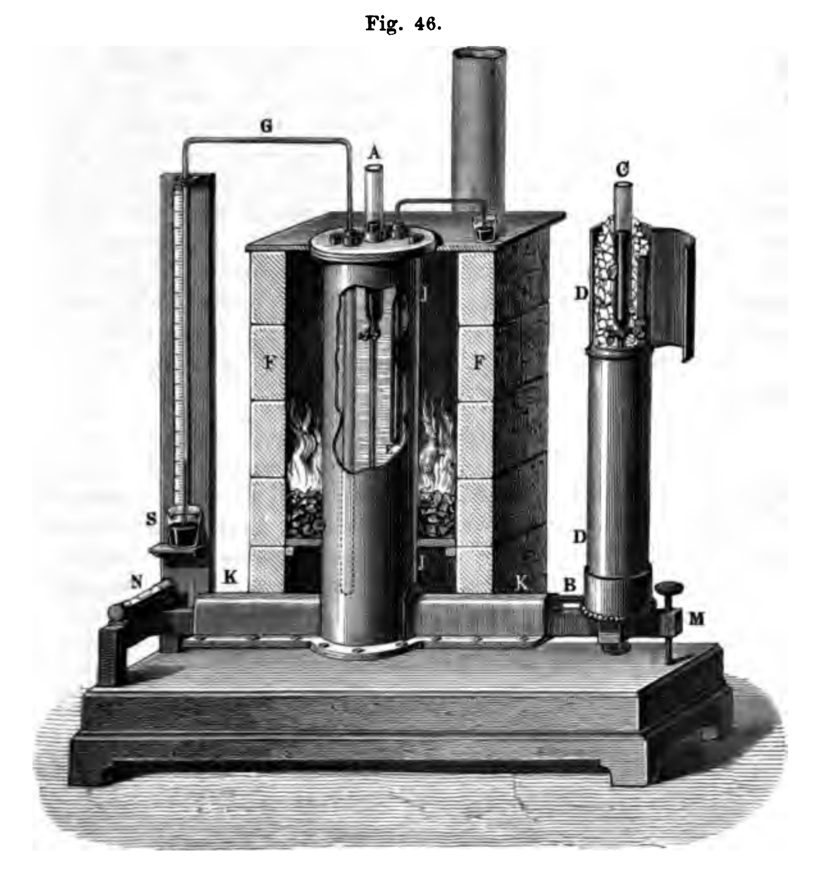
$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{d_0}{d_t}.$$

Diese Gleichung und die Formel (31) ergeben

$$\frac{h_t}{1 + \alpha_t t} = h_0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (32)$$

Die Formel (32) drückt aus, dafs eine Flüssigkeitssäule von der Höhe h_t bei der Temperatur t einer Säule bei der Temperatur 0^0 das Gleichgewicht hält, wenn die Höhe h_0 der letzteren gleich $h_t : (1 + \alpha_t t)$ ist. Die Höhe h_0 kann man als die auf 0^0 reduzierte Höhe der

Fig. 46.



Flüssigkeitssäule h_t bezeichnen. Die Flüssigkeitssäulen h_0 bei 0^0 und h_t bei t^0 sind hydrostatisch äquivalent und können ohne Änderung des von ihnen ausgeübten Druckes einander ersetzen.

Es ist wichtig, im Auge zu behalten, dafs wir es hier nicht mit der gewöhnlichen „Reduktion auf 0^0“ zu thun haben: h_0 und h_t sind lineare Gröfsen, während α_t den mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0^0 und t^0 darstellt.

Wenn die Säulen in den kommunizierenden Gefäfsen die Temperaturen t und T und die Höhen h_t und h_T besitzen, so erhalten wir

$$\frac{h_T}{1 + \alpha_T T} = \frac{h_t}{1 + \alpha_t t} \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

Diese Höhen, die den hydrostatischen Druck bestimmen, müssen einander gleich sein.

Der Apparat, den Dulong und Petit benutzten, ist in Fig. 4((a. v. S.) abgebildet. A und C sind die kommunizierenden Gefäfse welche Quecksilber enthalten. C ist von schmelzendem Eise umgeben A befindet sich in einem breiten, mit Öl gefüllten Cylinder J; di Temperatur des Öles kann reguliert werden, indem man die Feuerun in dem Ofen FF verstärkt oder verringert. Die Temperatur t im Ge fäfse J wurde mit Hülfe eines Luftthermometers bestimmt, welche mit dem Manometer GS versehen ist. Aufserdem war noch ein Queck silbergewichtsthermometer E angebracht, welches indes offenbar nich zur Messung der Temperatur dienen konnte, da bei Benutzung des selben die Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten α_t notwendig is während der Versuch gerade zur Bestimmung dieser Gröfse angestel wurde. Das Thermometer E diente nur zu Vergleichszwecken.

Auf die Versuche von Dulong und Petit ist direkt die Form (32) anwendbar, aus welcher sich

$$\alpha_t = \frac{h_t - h_0}{t h_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3$$

ergiebt. Die Differenz der Höhen $h_t - h_0$ in C und A, sowie au die Höhe h_0 wurden mittels eines speziell für diese Versuche von Du long und Petit konstruierten Kathetometers gemessen.

Wir geben in folgender Zusammenstellung die Resultate, welc Dulong und Petit erhielten:

Temperatur t nach dem Luftthermometer	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient α_t für Quecksilber	Temperatur nach dem Gewichtsthermometer	Temperatur nacl einem fiktiven Quecksilberthermometer
0°	—	0°	0°
100°	0,000 180 2	100°	100°
200°	0,000 184 3	202,99°	204,61°
300°	0,000 188 7	307,48°	314,15°

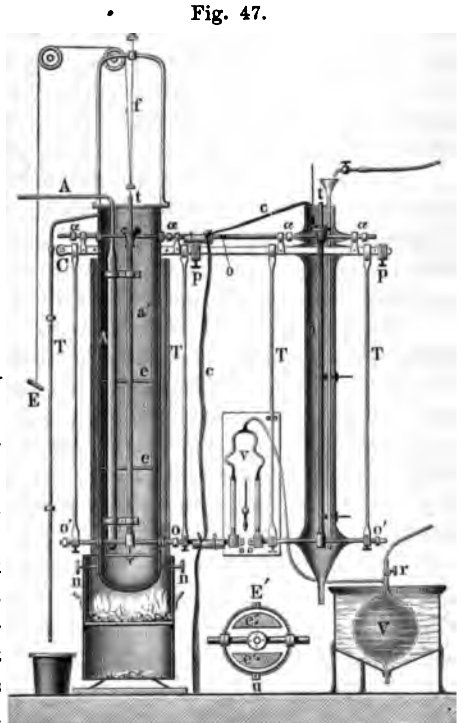
Die Bedeutung der Zahlen in den beiden ersten Kolonnen ist verstän lich; die zweite Kolonne zeigt, dafs α_t mit der Temperatur wächst. D Zahlen der dritten Kolonne sind unter der Voraussetzung berechn dafs die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase auch üb 100° die nämliche bleibt, welche sich aus den Temperaturbeobachtung mittels des Luftthermometers zwischen 0° und 100° ergiebt. In d

vierten Kolonne sind endlich die Temperaturen gegeben, welche ein Quecksilberthermometer zeigen würde, an welchem die **absolute** Ausdehnung des Quecksilbers gemessen wird, wobei wiederum vorausgesetzt ist, dafs $\alpha_t = \alpha_{100}$ sei.

Auf die Versuche von Militzer, welche zwischen 1,5° und 22° den zu kleinen Wert $\alpha = 0{,}000\,174$ ergaben, gehen wir nicht näher ein und wenden uns den klassischen Versuchen von Regnault zu, die nach zwei Methoden angestellt wurden.

Der Apparat, welchen Regnault zu den Versuchen nach der ersten Methode benutzte, ist in Fig. 47 abgebildet. Zwei Röhren *ta* und *ta'*, welche Quecksilber enthalten und oben offen sind, sind durch eine horizontale Röhre miteinander verbunden; diese hat bei *o* auf ihrer oberen Seite eine Öffnung. Von den unteren Enden der vertikalen Röhren gehen zwei horizontale Röhren aus, an deren Enden vertikale Glasröhrchen angebracht sind, welche durch die gebogenen Röhren *v* unter sich und ferner durch eine Röhre mit dem Reservoir *V* verbunden sind; in das Reservoir wurde mittels einer Druckpumpe komprimierte Luft ungefähr bis zu einem Druck von zwei Atmosphären eingeprefst. Dieser Druck wurde derart reguliert, dafs er dem Gewichte der Quecksilbersäulen in den Röhren *ta* und *ta'* entsprach und dafs gleichzeitig in den beiden vertikalen, unterhalb *v* befindlichen Röhren kleine Quecksilbersäulen verblieben. Die rechte Röhre *ta* ist von einem weiten Gefäfs umgeben, durch welches beständig Wasser aus der oben in der rechten Ecke abgebildeten Röhre hindurchflofs; dasselbe ging durch eine besondere, mit einem Trichter versehene Röhre zum Boden des Gefäfses und flofs von oben durch den Heber *cc* ab.

Fig. 47.



Die linke Röhre *ta'* befand sich in einem noch breiteren Gefäfse, das mit Öl gefüllt war; letzteres wurde von unten durch einen Ofen erwärmt. Ein Rührwerk, bestehend aus einem System horizontaler

Flügel, welche durch eine über Rollen gezogene Schnur in Bewe
gesetzt wurde, diente zum beständigen Umrühren des Öls. Die Te
ratur des Öles wurde mit Hülfe des Gasthermometers bestimmt, d
langes Reservoir an der linken Seite abgebildet ist; dasselbe steht m
der Röhre A mit einem Manometer in Verbindung, welches in
Zeichnung fehlt. Der Horizontalschnitt des linken breiten Gef
ist in $E'u$ besonders dargestellt, wo auch die Flügel des Rührw
abgebildet sind.

Der ganze Apparat hängt an dem Eisenstab CPP, welcher
um die in eine Steinwand eingelassene Achse C dreht; dieser Stab
durch zwei ebenfalls an der Wand befestigte Ringe P, P frei hind
und stützt sich auf die Schrauben, deren Köpfe in P, P sichtbar
Mit Hülfe dieser Schrauben läfst sich der Stab CPP horizontal
stellen. Die unteren Röhren gehen durch Ringe, welche sich an
unteren Enden der vier Stäbe $TT\ldots$ befinden und können ebe
mittels Schrauben in horizontale Lage gebracht werden.

Die Niveaus der Quecksilbersäulen in t und t befinden sic
gleicher Höhe, da, wie schon bemerkt, die Röhren oben miteinand
Verbindung stehen. Der Druck in V und die Quecksilbermenge wu
derart reguliert, dafs in der Öffnung o, in der Mitte der oberen
zontalen Röhre, ein Tropfen Quecksilber sichtbar wurde.

Wir bezeichnen die Temperaturen des Quecksilbers in der re
Röhre mit t, in der linken mit T und in den beiden Glasröhren u
halb v mit τ. Die Höhen der Quecksilbersäulen, welche von der A
der unteren horizontalen Röhre an gemessen werden, bezeichnen
folgendermafsen: die Säule links mit H, die Säule rechts mit H';
Gröfsen sind einander fast gleich; ferner bezeichnen wir die Säul
den Glasröhren unterhalb v auf der linken Seite mit h, auf der re
mit h'.

Der Luftdruck im Gefäfs V hält einerseits der Differenz des Dr
der Säulen H und h, anderseits der Differenz des Druckes der S
H' und h' das Gleichgewicht. Reduziert man die Höhen dieser S
auf 0^0 unter Anwendung der Formel (32), so müssen die Differe
der reduzierten Höhen der Säulen links und rechts einander g
sein. Hiernach erhalten wir die Gleichung

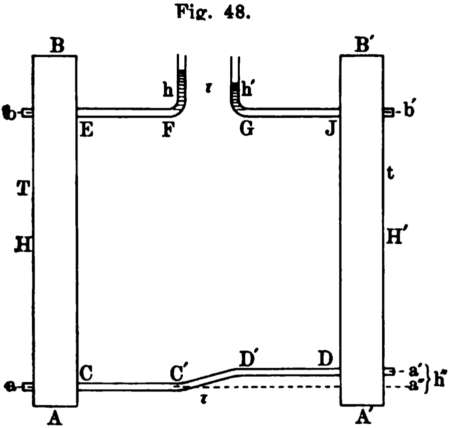
$$\frac{H}{1+\alpha_T T} - \frac{h}{1+\alpha_\tau \tau} = \frac{H'}{1+\alpha_t t} - \frac{h'}{1+\alpha_\tau \tau} \quad . \quad .$$

Es sind hier α_T, α_t und α_τ die mittleren Koeffizienten der Vo
ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0^0 und T^0, 0^0 und t^0
0^0 und τ^0. Indem Regnault vorläufig in (35) statt α_t und α_τ W
substituierte, welche Dulong und Petit gefunden hatten, erhie
eine Reihe von Werten für α_T bei verschiedenen T. Aus diesen Z
leitete er genauere Werte der Koeffizienten α_t und α_τ ab und, i

er sie in eine Reihe von Gleichungen von der Form (35) einsetzte, wiederholte er die Berechnung und fand dann die endgültigen Werte für α_T bei verschiedenen T.

Die zweite Methode von Regnault nähert sich mehr derjenigen von Dulong und Petit; dieselbe ist aus der schematischen Zeichnung in Fig. 48 leicht verständlich. Die in AB und $A'B'$ bei den Temperaturen T und t befindlichen Quecksilbersäulen sind durch die Röhre $CC'D'D$ verbunden; der mittlere Teil $C'D'$ der letzteren ist so biegsam, daſs sie die Ausdehnung der erwärmten eisernen Röhre AB nach unten nicht behindert. Die seitlichen horizontalen Röhren EF und JG laufen in vertikale Glasröhren aus, in denen sich die oberen Enden der Quecksilbersäulen befinden. Die Höhen der Säulen bezeichnen wir folgendermaſsen: $ab = H$, $a'b' = H'$.

Fig. 48.



Oberhalb F und G befinden sich die Säulen h und h'; die Vertikaldistanz der Punkte a und a', d. h. $a''a'$ sei gleich h''. Dieses ist die Höhe der in $C'D'$ befindlichen Quecksilbersäule. Die Temperaturen der drei Quecksilbersäulen h, h' und h'' (in $C'D'$) können als gleich angesehen werden; sie sei gleich τ. Die hydrostatischen Drucke links und rechts auf das in CC' befindliche Quecksilber sind gleich, folglich müssen auch die Summen der Höhen der Quecksilbersäulen auf der einen und auf der anderen Seite gleich sein, wenn man sie auf 0° reduziert. Hiernach erhält man die Formel

$$\frac{H}{1+\alpha_T T} + \frac{h}{1+\alpha_\tau \tau} = \frac{H'}{1+\alpha_t t} + \frac{h'}{1+\alpha_\tau \tau} + \frac{h''}{1+\alpha_\tau \tau} \quad (36)$$

Nach dieser Gleichung bestimmte Regnault die Werte α_T auf demselben Wege successiver Annäherung, auf welchen wir bei Betrachtung der Formel (35) hingewiesen haben.

Regnault leitete als Resultat aller seiner Beobachtungen folgende empirische Formel für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers zwischen 0° und T° ab:

$$\alpha_T = 0{,}000\,179\,05 + 0{,}000\,000\,025\,2\,T \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Als mittlerer Koeffizient zwischen 0° und 100° ergiebt sich hiernach

$$\alpha_{100} = 0{,}000\,181\,57,$$

während **Dulong** und **Petit** den Wert 0,000 180 18 fanden.

Wenn $\alpha_T = a + bT$ ist, so hat der Ausdehnungskoeffizient α bei der Temperatur T die Form $\alpha = a + 2bT$.

Wir führen nachstehend einige Werte aus der von **Regnault** zusammengestellten Tabelle an:

Temperatur nach dem Luftthermometer	Mittlerer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° u. T°	Ausdehnungskoeffizient bei der Temperatur T	Temperatur nach dem reinen Quecksilberthermometer
0°	—	0,000 179 05	0°
20	0,000 179 51	180 01	19,776°
50	180 27	181 52	49,650
80	181 02	183 04	79,777
100	181 53	184 05	100
140	182 54	186 06	140,776
200	184 05	189 09	202,782
240	185 06	191 11	244,670
280	186 07	193 13	287,005
300	186 58	194 13	308,340

In der letzten Spalte sind diejenigen Temperaturen gegeben, welche ein Thermometer zeigen würde, das lediglich auf die Beobachtung der Ausdehnung des Quecksilbers basiert wäre, unter der Voraussetzung, daſs $\alpha = \alpha_T = Const. = \alpha_{100}$ sei, d. h. daſs die Ausdehnung des Quecksilbers bei allen Temperaturen derjenigen gleich sei, welche bei seiner Erwärmung von 0° bis 100° beobachtet wird.

Die Arbeiten von **Regnault** sind von **Recknagel**, **Bosscha**, **Wüllner**, **Mendelejeff**, **Levy** und **Broch** kritisch untersucht worden.

Recknagel gelangt zu dem Schlusse, daſs α_T in der Form eines dreigliedrigen Ausdruckes

$$\alpha_T = a + bT + cT^2 \quad \ldots\ldots \quad (38)$$

zu geben sei und setzt statt (37)

$$\alpha_T = 0{,}000\,180\,18 + 0{,}000\,000\,009\,4\,T + 0{,}000\,000\,000\,05\,T^2.$$

Bosscha ist übrigens der Ansicht, daſs es besser wäre, für Quecksilber den Ausdehnungskoeffizienten

$$\alpha' = \frac{1}{v}\frac{dv}{dt} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (39)$$

zu betrachten, d. h., daſs im Nenner des ersten Multiplikators v statt v_0 zu setzen sei. Dies bedeutet, daſs die Ausdehnung dv bei jeder sehr geringen Erwärmung (dt) nicht mit dem Volumen v_0, welches das Quecksilber bei 0° haben würde, sondern mit demjenigen Volumen,

welches es bei der gegebenen Temperatur t besitzt, verglichen werden mufs. Wir haben dies schon auf S. 92, s. Formel (13), erwähnt, wo die Gröfse (39) mit γ' bezeichnet wurde. Bosscha meint, dafs für Quecksilber $\alpha' = Const.$ sei und dafs folglich das Volumen v desselben eine Exponentialfunktion der Temperatur T von der Form

$$v = v_0 e^{\alpha' T},$$

sei, siehe die analoge Formel (14), S. 92. Nach Bosscha ergeben die Beobachtungen von Regnault den Wert

$$\alpha' = 0{,}000\,180\,77.$$

Wüllner gelangt zu dem nämlichen Schlusse wie Recknagel, nämlich dafs für α_T die Formel (38) anzunehmen sei, wobei er

$$a = 0{,}000\,181\,163$$
$$b = 0{,}000\,000\,011\,554$$
$$c = 0{,}000\,000\,000\,021\,187$$

findet. Diese Werte geben für α_T und α Zahlen, welche von den obenerwähnten, von Regnault selbst gegebenen Zahlen etwas abweichen. Die Abweichungen sind indes nicht grofs. So findet z. B. Wüllner

$$\alpha_{100} = 0{,}000\,182\,53.$$

Mendelejeff hat die zweigliedrige Formel

$$\alpha_T = 0{,}000\,180\,1 + 0{,}000\,000\,02\,T$$

in Vorschlag gebracht, welche sich von der Regnaultschen Formel (37) wenig unterscheidet. Weiterhin hat Levy aus den Beobachtungen von Regnault eine dreigliedrige Formel von der Form (38) abgeleitet; Broch hat endlich im Jahre 1883 eine ganze Reihe von Korrektionen in die Berechnungen von Regnault eingeführt. Broch bringt ebenfalls einen dreigliedrigen Ausdruck von der Form (38) in Vorschlag, indem er

$$a = 0{,}000\,181\,792$$
$$b = 0{,}000\,000\,000\,175$$
$$c = 0{,}000\,000\,000\,035\,116$$

setzt. Später hat Broch noch eine, übrigens sehr kleine, Korrektion angebracht. Er fand hierbei für den mittleren Koeffizienten

$$\alpha_{100} = 0{,}000\,182\,16.$$

Aus der Zahl der Bestimmungen der Ausdehnung des Quecksilbers, welche später als die Regnaultschen und unabhängig von ihm angestellt wurden, wollen wir die Arbeiten von Thiessen, Scheel und Sell erwähnen, welche die Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefäfsen bestimmten, deren Ausdehnungskoeffizienten sie vorher an Röhren, die aus der gleichen Glassorte angefertigt waren, festgestellt

hatten. Sie fanden $\alpha_{100} = 0{,}000\,182\,45$; unter der Voraussetz dafs die Temperatur T in Graden des Wasserstoffthermometers gedrückt ist, finden sie

$$\alpha_T = 0{,}000\,181\,61 + 0{,}000\,000\,007\,8\,T.$$

Diese letztere Untersuchung gehört also zur ersten der auf S. erwähnten zwei Methodengruppen, da die Differenz zwischen der dehnung der Flüssigkeit und derjenigen des Gefäfses, in dem diese befand, direkt gemessen wurde. Diese Gruppe von Meth wollen wir jetzt betrachten.

Bezeichnet man den wahren Ausdehnungskoeffizienten der Flü keit mit α, den scheinbaren mit γ und den Ausdehnungskoeffizie des Gefäfses mit β, und bezieht man alle drei Koeffizienten auf und dieselbe Temperatur t, so ist, wie auf S. 32, s. Formel (11), zeigt wurde

$$\alpha = \gamma + \beta \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; .$$

Man kann beweisen, dafs dieselbe Beziehung auch zwischen mittleren Ausdehnungskoeffizienten α_t, β_t und γ_t besteht. Setzen den Fall, dafs die Ausdehnung der Flüssigkeit nach der gewöhnli Thermometermethode beobachtet wird. Wir haben also einen App der, der Form nach, einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer v gleicht, d. h. aus einem kugelförmigen oder länglichen Glasgefäfs n Röhre besteht, die mit einer Skala versehen und sehr sorgfältig kalib ist. Nachdem das Gefäfs und ein Teil der Röhre mit der zu u suchenden Flüssigkeit gefüllt ist, wird die Lage des Endes des Flü keitsfadens in der Röhre bei den Temperaturen 0^0 und t^0 bestin Durch vorläufige Wägung des leeren und darauf des mit Quecksi gefüllten Apparates bei 0^0 erfahren wir das Volumen V_0 des Gefä und des Teiles der Röhre, die bei 0^0 mit der zu untersuchenden Flü keit gefüllt waren; auf diese Weise giebt uns die Wägung das Volu v_0 eines Skalenteiles bei 0^0. Nehmen wir an, dafs sich das Ende Fadens bei Erwärmung der Flüssigkeit von 0^0 bis t^0 um n Skalen verschiebt, und dafs ferner V_0 und v_0 bei t^0 in V_t und v_t überge

Der mittlere Koeffizient γ_t der s c h e i n b a r e n Ausdehnung unter der Annahme bestimmt, dafs sich die Wände des Gefäfses der Röhre gar nicht ausdehnen, und dafs sich folglich das Volu der Flüssigkeit V_0 nur um die Gröfse $n v_0$ vergröfsert; demgemäfs halten wir

$$V_0 + n v_0 = V_0 (1 + \gamma_t t) \quad . \; . \; . \; . \; . \; ($$

In Wirklichkeit nimmt die Flüssigkeit bei t^0 das Volumen

$$V_t + n v_t = V_0 (1 + \beta_t t) + n v_0 (1 + \beta_t t)$$
$$= (V_0 + n v_0)(1 + \beta_t t)$$

ein.

Folglich wird der mittlere Koeffizient α_t der wahren Ausdehnung durch die Gleichung

$$(V_0 + n v_0)(1 + \beta_t t) = V_0 (1 + \alpha_t t)$$

bestimmt. Ersetzt man den ersten Faktor durch seinen Wert (41) und dividiert man durch V_0, so erhält man

$$1 + \alpha_t t = (1 + \beta_t t)(1 + \gamma_t t);$$

hieraus ergiebt sich

$$\alpha_t = \beta_t + \gamma_t + \beta_t \gamma_t t \quad \ldots \ldots \quad (42)$$

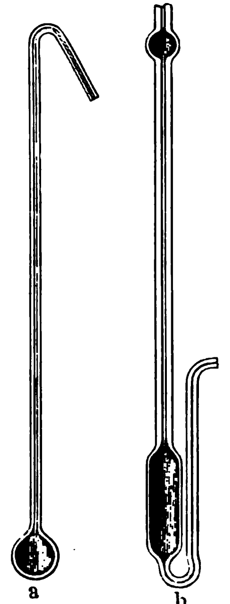
In dieser völlig genauen Formel kann man das letzte Glied vernachlässigen, d. h. nach Analogie von (40)

$$\alpha_t = \beta_t + \gamma_t. \quad \ldots \ldots \quad (43)$$

setzen. Da β_t bei dem gegebenen Apparate bekannt ist, so genügt es n zu messen und γ_t nach der Formel $\gamma_t = \frac{n v_0}{V_0 t}$ zu berechnen, um den gesuchten Koeffizienten α_t zu finden.

Die Gröfse β_t wird durch vorläufige Versuche mit Quecksilber bestimmt unter Zugrundelegung der Formel (43), in welcher α_t aus den vorhin erwähnten Versuchen mit Quecksilber bereits bekannt ist; γ_t wird auf Grund von Beobachtungen nach derselben Formel berechnet.

Fig. 49.



In Fig. 49a ist ein gewöhnliches Dilatometer, in Fig. 49b das Dilatometer von Ostwald mit einer seitlichen Röhre, welche zu raschem Füllen des Apparates mit der zu untersuchenden Flüssigkeit dient, abgebildet; man taucht das obere Ende des umgekehrten Apparates in die Flüssigkeit und entfernt aus ihm die Luft durch Aussaugen mit Hülfe der seitlichen Röhre; letztere wird, nachdem die überschüssige Flüssigkeit entfernt ist, mit Lack oder durch einen besonderen Hahn oder durch eine auf die Öffnung aufgeprefste Platte verschlossen; auf diese Weise läfst sich die Röhre sehr bequem bis zum gewünschten Teilstrich füllen. Zur Vermeidung eines langen hervorstehenden Fadens bei der Erwärmung des Apparates bis t^0, hat Ostwald eine Reihe von Erweiterungen an der Röhre angebracht, deren Volumina indes bekannt sein müssen; dieses Dilatometer ist in Fig. 50 dargestellt.

Stellt man Messungen bei verschiedenen Temperaturen t an, so kann man α_t als eine Funktion der Temperatur von der Form

$$\alpha_t = \alpha_0 + \alpha_1 t + \alpha_2 t^2$$

bestimmen, wenn β_t, als Funktion der Temperatur, bekannt ist. Der Ausdehnungskoeffizient α bei t^0 wird nach der Formel

$$\alpha = \alpha_0 + 2\,\alpha_1 t + 3\,\alpha_2 t^2$$

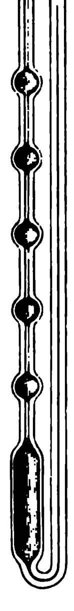
bestimmt.

Das Gewichtsdilatometer ist der Konstruktion und der Gebrauchsmethode nach mit dem Gewichtsthermometer, welches wir auf S. 58 betrachtet haben, identisch. Wir haben für dasselbe auf S. 60 die Formel (27)

$$P_t(1 + \alpha_t t) = P_0(1 + \beta_t t)$$

abgeleitet, wo P_0 und P_t das Gewicht der Flüssigkeit bei 0^0 und bei t^0 und α_t und β_t die mittleren Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit und des Glases zwischen 0^0 und t^0 bedeuten. Aus dem Versuch mit Quecksilber, für welches α_t bekannt ist, finden wir β_t; wiederholt man darauf den Versuch mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, so finden wir für letztere α_t.

Fig. 50.



Auf S. 113 und 114 haben wir eine Übersicht der Bestimmungsmethoden der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten gegeben; wir haben die erste, zweite und vierte Methode näher betrachtet, auf die dritte und fünfte gehen wir nicht weiter ein, da die Theorie derselben klar und einfach ist.

§ 6. Wärmeausdehnung und thermischer Druckkoeffizient des Wassers. Die Volumänderung einer gegebenen Wassermenge, oder, anders ausgedrückt, die Änderung der Dichte des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur ist von sehr grofsem Interesse. Erstens weil das Wasser zu vielen metrologischen Untersuchungen, wie z. B. zur Bestimmung des specifischen Gewichts nach der hydrostatischen Methode (Bd. I, S. 541), benutzt wird; zweitens wegen der wichtigen Rolle, die es in der Natur spielt, und drittens wegen der bemerkenswerten Eigentümlichkeit, welche die Ausdehnung des Wassers aufweist, indem es das Dichtemaximum bei 4^0 C. erreicht, d. h. sich sowohl bei Erwärmung als auch bei Abkühlung ausdehnt, wenn man von der erwähnten Temperatur ausgeht.

Eine Erklärung des Dichtemaximums wurde von verschiedenen Forschern auf gewissen Vorstellungen über die Molekularkonstitution des Wassers begründet. Hierher gehören die Arbeiten von J. van Laar und von Sutherland, welche wir im ersten Bande (Kap. I, § 4 der Lehre von den Flüssigkeiten) erwähnten.

Schon um das Jahr 1670 war es den Florentiner Akademikern bekannt, dafs das Wasser die Eigentümlichkeit besitzt, bei einer gewissen Temperatur ein Maximum der Dichte zu erreichen. Genaue Be-

stimmungen dieser Temperatur wurden zuerst zu Anfang des XIX. Jahrhunderts ausgeführt. Diese Bestimmungen werden nach drei verschiedenen Methoden gemacht.

I. Methode von Hallström; diese Methode beruht auf der Dichtebestimmung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen, in dem der Gewichtsverlust eines im Wasser befindlichen Körpers bestimmt wird, dessen Ausdehnungskoeffizient und folglich auch Dichte bei den nämlichen verschiedenen Temperaturen bekannt ist. Hallström bestimmte den Gewichtsverlust einer im Wasser befindlichen Glaskugel; außerdem untersuchte er die Wärmeausdehnung einer Röhre, welche aus derselben Glassorte wie die Kugel hergestellt war. Das Volumen V_t der Kugel bei t^0 konnte durch die Formel

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2),$$

der Gewichtsverlust P_t derselben, im Wasser befindlichen Kugel bei t^0 durch die Formel $P_t = P_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3)$ ausgedrückt werden. Durch Division von P_t durch V_t erhielt Hallström die Dichte d_t des Wassers bei t^0, ausgedrückt durch die Dichte $d_0 = P_0 : V_0$ bei 0^0. Es erwies sich, daſs

$$d_t = d_0 (1 + 0{,}000\,052\,939\,t - 0{,}000\,006\,532\,2\,t^2 + 0{,}000\,000\,014\,43\,t^3).$$

Diese Formel ergiebt die gröſste Dichte bei 4,108°, welche 1,000 108 24 beträgt, wenn man $d_0 = 1$ setzt.

Matthiesen benutzte dieselbe Methode, vermied aber eine der bei den Hallströmschen Versuchen möglichen Fehlerquellen, indem er den Gewichtsverlust im Wasser von einem Stück Glas bestimmte, welches von demselben Glasstab genommen war, dessen Ausdehnungskoeffizienten er gemessen hatte.

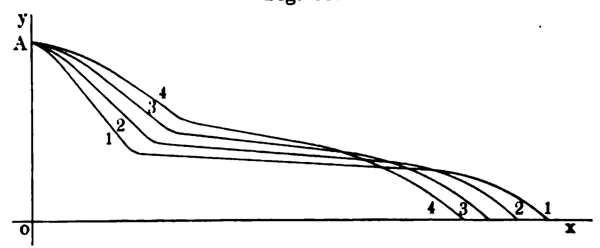
Fig. 51.



II. Die Methode von Hope und Rumford besteht in Folgendem: In die Seitenwand eines vertikalen, mit Wasser gefüllten Gefäſses (Fig. 51) ist eine Reihe von Thermometern horizontal eingestellt; die Reservoire derselben befinden sich im Wasser, und zwar eines über dem anderen, in der Richtung der Achse des Gefäſses, wobei eines derselben ungefähr am Boden des Gefäſses, ein anderes nahe der Wasseroberfläche angebracht ist. Der ganze Apparat wird langsam abgekühlt und dabei werden die Angaben aller Thermometer beobachtet. Die Wasserschichten lagern sich immer in der Weise, daſs sich die dichteren

zu Boden senken, während sich die weniger dichten zur Oberfläche erheben. Wenn die Temperaturen t der Schichten sämtlich höher sind als die Temperatur x der gröfsten Dichte des Wassers, so finden wir unten die kälteste, an der Oberfläche aber die wärmste Schicht; wird t kleiner als das gesuchte x, so lagert sich umgekehrt das kühlste Wasser an der Oberfläche, das wärmste ungefähr am Boden. Verfolgt man den Übergang der einen Verteilung der Temperaturen in die andere, so läfst sich die Temperatur x bestimmen, wie dies aus Fig. 52 ersichtlich ist, in der die Resultate der Versuche von Depretz gegeben sind. Die Ordinaten stellen die Temperaturen von vier Thermometern, von denen Nr. 1 das unterste, Nr. 4 das oberste ist, als Funktionen der Zeit dar. In der Zeichnung ist die Änderung der Temperaturverteilung deutlich zu sehen: anfänglich weist Nr. 1, später aber Nr. 4 die niedrigste Temperatur auf. Um die gesuchte Temperatur x zu bestimmen, verfuhr Depretz folgendermafsen: er nahm zunächst das Mittel aus den Temperaturen, bei denen die plötzlichen Übergänge der Kurven in die der Abscissenachse fast parallele Richtung stattfinden,

Fig. 52.



ferner das Mittel aus den Ordinaten der Schnittpunkte der Kurven, drittens das Mittel aus den Schnittpunkten der vier Kurven mit der (in der Zeichnung nicht abgebildeten) Kurve der mittleren Temperatur der ganzen Wassermenge und endlich viertens, das Mittel aus den auf diese Weise gefundenen drei Werten. Als Endresultat erhielt Depretz für die Temperatur x des Dichtemaximums des Wassers $x = 3{,}987^0$.

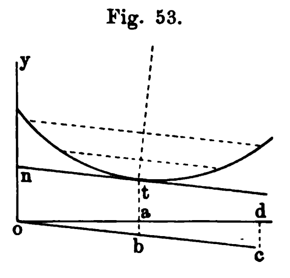
Diese Methode ist von Tralles, Rumford, Hallström und späterhin von F. Exner, L. Weber und Coppet benutzt worden. Exner hat die Temperaturen der Wasserschichten mittels thermoelektrischer Elemente gemessen und fand hierbei $x = 3{,}945^0$. Weber fand für x einen, aller Wahrscheinlichkeit nach, zu hohen Wert zwischen $4{,}08^0$ und $4{,}09^0$. Coppet fand (1894 und 1903) nach sorgfältiger Beseitigung verschiedener Fehlerquellen nach der Skala des Wasserstoffthermometers

$$x = 3{,}98^0,$$

was etwa $4{,}005^0$ des Quecksilberthermometers entspricht.

III. Dilatometrische Methode; es ist dies die übliche Methode zur Untersuchung der Ausdehnung von Flüssigkeiten in einem Gefäfse von der Form eines Thermometers, die wir auf S. 122 betrachtet haben. Mittels dieser Methode haben Depretz, Pierre, Kopp, Jolly, Rosetti, Munke und in neuester Zeit Scheel die Ausdehnung des Wassers untersucht. Zur Bestimmung der Temperatur x des Dichtemaximums benutzte Depretz folgende graphische Methode. Auf der Achse od (Fig. 53) trug er die Temperatur des Wassers, auf den Ordinaten die scheinbaren Volumina des Wassers im Thermometergefäfse ein. Er erhielt auf diese Weise eine Kurve, die einer Parabel ähnelt. Die wahren Volumina erhält man, wenn man zu den scheinbaren die Volumenvergröfserung des Gefäfses hinzufügt. Zu diesem Zwecke zog er eine Gerade oc derart, dafs ihre Ordinaten dc den Volumvergröfserungen des Gefäfses bei den entsprechenden Temperaturen gleich waren. Der Berührungspunkt t der Tangente nd, die oc parallel ist, bestimmt durch seine Abscisse oa die gesuchte Temperatur x, da ihm die kleinste Ordinate tb auf den Achsen yoc entspricht. Depretz zog eine Reihe von Sehnen parallel oc, und legte darauf eine Gerade durch ihre Mitte, indem er annahm, dafs der Schnittpunkt der Kurve und dieser Geraden der gesuchte Punkt t sei.

Fig. 53.



Kopp fand bei seiner sehr sorgfältigen Untersuchung der Ausdehnung des Wassers $x = 4{,}08^0$.

Genauere Untersuchungen sind in neuester Zeit von Kreitling und besonders von Scheel (nach der dilatometrischen Methode) ausgeführt worden, wobei ersterer $3{,}973^0$, letzterer $3{,}960^0$ (nach der Skala des Wasserstoffthermometers) fand. Diese Zahlen unterscheiden sich wenig von dem von Coppet (s. oben) gefundenen Werte $3{,}98^0$.

Der Einflufs im Wasser gelöster Substanzen auf die Temperatur x des Dichtemaximums ist von Depretz, Karsten, Rosetti, Bender, R. Lenz, Rüdorf, Lusanna, Buzzolo, Coppet, Pettinelli und Marolli, Nort (Äther), Cinelli (Alkohol), Moretto (Alkohol) u. a. untersucht worden. Es erweist sich, dafs die Anwesenheit gelöster Substanzen im Wasser die Temperatur des Dichtemaximums herabsetzt. Depretz fand beispielsweise folgende Werte (p bedeutet die Zahl der Gramme von Substanz in 997,45 g Wasser):

	p	x		p	x
Meerwasser .	—	— 3,67	K_2CO_3 . . .	37,039	— 3,95
NaCl	12,346	+ 1,19		74,078	— 12,41
	37,039	— 4,75	Na_2CO_3 . . .	37,039	— 7,01
	74,078	— 16,00		74,078	— 17,30
$CaCl_2$	6,173	+ 3,24	Alkohol . . .	74,078	+ 2,30
	24,692	+ 0,06	H_2SO_4 . . .	12,346	+ 0,60
	74,078	— 10,43		24,692	— 1,92
K_2SO_4 . . .	74,078	— 8,37		37,039	— 5,02
Na_2SO_4 . . .	37,039	— 4,33			

Die Erniedrigung (Depression) Δx der Temperatur x ist angenähert proportional der Menge p der aufgelösten Substanz, wie aus nachstehenden Daten von Rosetti, die sich auf Lösungen von NaCl beziehen, ersichtlich ist. Hier bedeutet p die Anzahl Gramme, die in 100 g Wasser gelöst sind.

p	Δx	$\frac{\Delta x}{p}$	p	Δx	$\frac{\Delta x}{p}$
0,5	1	2,00	4	9,63	2,41
1	2,23	2,23	6	15,07	2,51
2	4,58	2,29	7	17,69	2,53
3	7,24	2,41	8	20,62	2,58

Die mittleren Werte $\frac{\Delta x}{p}$ für verschiedene Salze betrugen:

	NaCl	$CaCl_2$	K_2CO_3	Na_2CO_3	K_2SO_4	Na_2SO_4
$\frac{\Delta x}{p} =$	2,40	1,61	2,21	2,93	1,70	2,27

Coppet bestimmte (1899—1903) die molekulare Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums, d. h. die Gröfse $D:m$, wo D die beobachtete Erniedrigung und m die Anzahl der Grammoleküle Salz, die in 1000 g Wasser gelöst sind, bedeuten. Er fand für KCl, NaCl und RbCl für $D:m$ die mittleren Werte 11,7, 13,3 und 11,7, dagegen für LiCl einen halb so grofsen Wert 6,0 und für NH_4Cl den Wert 7,2. Die Bromide geben eine gröfsere Depression als die Chloride und die Jodide eine gröfsere als die Bromide. Symbolisch ist das Verhältnis der Depressionen in folgender Tabelle gegeben:

	Rb	K	Na	Li	NH_4
$\frac{Cl}{Br}$	0,89	0,91	0,91	0,86	0,83
$\frac{Br}{J}$	0,85	0,83	0,85	0,84	0,78.

R. Lenz hat die Temperatur x für verschieden konzentrierte Lösungen von Mischungen der Salze $MgCl_2$, KCl, $CaSO_4$, $MgSO_4$ und $NaCl$, welche gewissermaſsen künstlichem Meerwasser entsprechen, bestimmt. Er fand, daſs bei den Dichten dieser Lösungen, die zwischen 1,00710 und 1,03812 schwankten, die Temperatur x von $+ 2,2^0$ bis $- 5,3^0$ variierte.

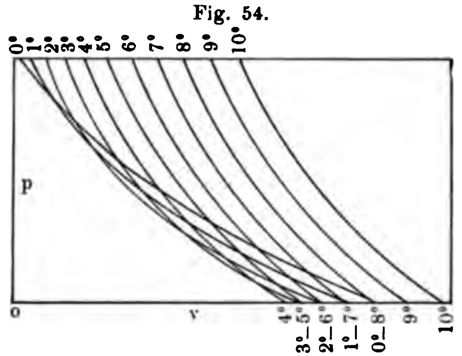
Lussana und Buzzola fanden für reines Wasser einen offenbar zu hohen Wert $x = 4,15^0$, für die Lösungen KNO_3, $NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$ u. s. w. verschiedene niedrigere Temperaturen. So z. B. erhielten sie für die Lösung 3,3365 g $Ba(NO_3)_2$ in 100 g Wasser, deren Dichte 1,02803 betrug, $x = 0,52^0$.

Van der Waals fand theoretisch, daſs die Temperatur x des Dichtemaximums mit der Zunahme des äuſseren Druckes abnehmen muſs, da die Kompressibilität des Wassers bei der Abkühlung desselben unter 4^0 zunimmt.

Er benutzte hierbei die Werte von Grassi (Bd. I) und fand beispielsweise, daſs bei einem Drucke von 10,5 Atmosphären $x = 3,4^0$ sei. Die Versuche von Amagat bestätigten dieses Resultat; wir lassen hier einige von seinen Werten folgen (p Druck in Atmosphären):

$$p = 41,6 \quad 93,3 \quad 144,8$$
$$x = 3,3^0 \quad 2,0^0 \quad 0,6^0$$

Fig. 54.



In Fig. 54 sind die von Amagat gegebenen Isothermen des Wassers für die Temperaturen von 0 bis 10^0 dargestellt. Auf der Abscissenachse sind die Volumina, auf den Ordinaten die Drucke abgetragen. Bei $p = 1$ (in der Nähe der Abscissenachse) entspricht das kleinste Volumen der Isotherme 4^0; hier schneiden sich die Isothermen paarweise, denn die Volumina sind bei 3^0 und 5^0, bei 2^0 und 6^0, bei 0^0 und 8^0 gleich. Mit der Zunahme des Druckes p (man muſs sich gerade Linien parallel der Abscissenachse gelegt denken) ändert sich die Anordnung der Isothermen. Das kleinste Volumen v entspricht der immer mehr abnehmenden Temperatur und bei dem gröſsten Drucke, der durch den oberen Rand der Zeichnung dargestellt ist, entspricht das kleinste Volumen der Temperatur 0^0.

Lussana stellte eine Reihe von Versuchen an, um den Einfluſs des Druckes p (in Atmosphären) auf die Temperatur x für Lösungen festzustellen. Wir geben hier einige Resultate seiner Versuche:

Reines Wasser . . . . $x = 4,10^0 - 0,0225^0 (p - 1)$
1,30 g KNO_3 in 100 g H_2O . . . $x = 1,84^0 - 0,0124^0 (p - 1)$
1,44 g NaCl „ „ „ . . . $x = 0,77^0 - 0,0110^0 (p - 1)$
5,20 g $CuSO_4$ „ „ „ . . $x = - 0,14^0 - 0,0053^0 (p - 1)$

Je niedriger x bei $p = 1$, desto geringer ist der Einflufs des Druckes auf x.

Nachdem wir die Frage hinsichtlich der Temperatur des Dichtemaximums des Wassers erledigt haben, gehen wir nun zu den Arbeiten über, welche sich auf die Ausdehnung des Wassers überhaupt beziehen; für die Praxis ist die Ausdehnung des Wassers zwischen 0° und 30° von besonderem Interesse.

Auf S. 125 haben wir bereits die empirische Formel von Hallström für die Dichte d_t des Wassers, als Funktion der Temperatur t angeführt.

Kopp findet, dafs das Volumen v_t des Wassers zwischen $t = 25^0$ und 100^0 nicht durch eine einzige empirische Formel von der Form

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (44)$$

ausgedrückt werden kann und giebt verschiedene Zahlenwerte der Koeffizienten a, b und c für die drei Temperaturintervalle von 25° bis 50°, 50° bis 75° und 75° bis 100°. In ähnlicher Weise giebt Henrici drei Werte der Koeffizienten für die Intervalle 28° bis 50°, 50° bis 80° und 80° bis 100°.

In den Grenzen zwischen 0° und 100° hat Rosetti sehr sorgfältige Messungen angestellt.

In letzter Zeit ist eine ganze Reihe von neuen Untersuchungen über die Ausdehnung des Wassers von Thiesen, Marek, Scheel, Chappuis, Kreitling, de Lannoy u. a. erschienen. Bei diesen Arbeiten ist die Temperatur auf das Wasserstoffthermometer bezogen; Thiesen wie auch Marek führten ihre Untersuchungen nach der hydrostatischen Methode aus; der zu wägende Körper bestand bei beiden aus Bergkrystall. Die anderen Forscher benutzten die dilatometrische Methode.

Indem Scheel das Volumen und die Dichte bei $3,960^0 = 1$ setzte, fand er

$$V_{100} = 1,043\,466 \qquad d_{100} = 0,958\,345.$$

Für das Intervall von 0° bis 33° erhielt Scheel

$$V_t = V_0 \,(1 + at + bt^2 + ct^3 + et^4),$$

wo

$$a = -\,6427 \,.\, 10^{-8}, \quad b = 85\,053 \,.\, 10^{-10}, \quad c = -\,67\,898 \,.\, 10^{-12}, \quad e = 40\,121 \,.\, 10^{-14}.$$

Kreitling erhielt die gröfste Dichte bei 3,973°, und ferner

$$a = -\,6533{,}61 \,.\, 10^{-8}, \quad b = 86\,505 \,.\, 10^{-10}, \quad c = -\,74\,392 \,.\, 10^{-12} \quad e = 50\,024 \,.\, 10^{-14}.$$

Die Werte von Thiesen, Marek, Scheel und Kreitling kommen einander sehr nahe, wie aus nachstehender Tabelle (in der das Volumen bei 4^0 gleich 1 gesetzt ist) zu ersehen ist.

	Marek	Thiesen	Scheel	Kreitling
0°	1,000 123	1,000 132	1,000 125	1,000 128
1°	069	072	069	071
2°	030	030	030	030
3°	007	006	007	008
4°	000	000	000	000
5°	008	008	008	008
10°	267	270	269	270
15°	866	873	866	868
20°	1 769	1 771	1 764	1 766
25°	2 940	2 934	2 930	2 935
30°	4 347	4 346	4 344	4 350
33°	—	—	—	5 313

Scheel fand für das Minimum des Volumens bei $3,960^0$, das Volumen bei $0^0 = 1$ gesetzt, 0,999 874 8.

Für die Dichte des Wassers geben wir folgende Tabelle.

	Thiesen	Marek	Scheel	Chappuis 1892	Chappuis 1897
0°	0,999 869 6	0,999 876 7	0,999 874 8	0,999 868 1	0,999 867 4
5°	0,999 991 6	0,999 991 9	0,999 991 8	0,999 991 6	0,999 991 8
10°	0,999 729 6	0,999 732 7	0,999 730 9	0,999 728 5	0,999 727 2
15°	0,999 129 0	0,999 134 7	0,999 134 7	0,999 128 9	0,999 128 5
20°	0,998 232 7	0,998 233 9	0,998 239 9	0,998 232 7	0,998 232 8
25°	0,997 074 9	0,997 068 3	0,997 078 1	0,997 074 1	0,997 072 6
30°	0,995 673 1	0,995 672 0	0,995 674 6	0,995 678 7	0,995 675 5
40°	—	—	—	0,992 244 3	0,992 247 1

IV. Methode der kommunizierenden Gefäfse. Im Jahre 1897 erschien die Arbeit von Thiesen, Scheel und Diesselhorst über die Ausdehnung des Wassers nach der Methode von Dulong und Petit, d. h. nach der Methode kommunizierender Gefäfse. Für die Dichte δ und für das Volumen v fanden sie folgende Werte (1900) (s. Tabelle a. folgender Seite).

Für δ geben sie folgende empirische Formel:

$$1 - \delta = \frac{(t - 3,98)^2}{503570} \cdot \frac{t + 283}{t + 67,26} \quad \dots \quad (44,a)$$

t	δ	v
0°	0,999 867 6	1,000 132 4
3,98°	1,000 000 0	1,000 000 0
10°	0,999 727 0	1,000 273 0
15°	0,999 126 3	1,000 874 4
20°	0,998 229 9	1,001 772 8
25°	0,997 071 5	1,002 937 8
30°	0,995 673 6	1,004 345 6
35°	0,994 057 6	1,005 977 7
40°	0,992 241 8	1,007 819 4

Weitere Untersuchungen nach derselben Methode veröffentlichte Thiesen (1904); dieselben beziehen sich auf Temperaturen zwischen 50° und 100°. Er fand, dafs die Formel

$$1 - \delta = \frac{(t - 3{,}98)^2}{568\,290} \cdot \frac{t + 343}{t + 72{,}74}$$

für das ganze Temperaturintervall zwischen 25° und 100° gültig sei. Einen noch besseren Anschlufs an die Beobachtungen giebt die Formel

$$1 - \delta = \frac{(t - 3{,}982)^2}{466\,700} \cdot \frac{t + 273}{t + 67} \cdot \frac{350 - t}{365 - t}.$$

Thiesen giebt als Endresultat aller in der Reichsanstalt ausgeführten Untersuchungen eine Tabelle, aus welcher wir einige Zahlen entnehmen.

t	$(1 - \delta)\,10^6$	t	$(1 - \delta)\,10^6$	t	$(1 - \delta)\,10^6$
0°	133	25°	2 931	70°	22 192
1°	74	30°	4 328	75°	25 114
2°	32	35°	5 942	80°	28 169
3°	8	40°	7 756	85°	31 351
4°	0	45°	9 756	90°	34 657
5°	8	50°	11 930	95°	38 082
10°	273	55°	14 269	100°	41 625
15°	874	60°	16 763	102°	43 074
20°	1771	65°	19 406		

Aufser den genannten hat auch Guglielmo (1899) die Methode der kommunizierenden Röhren zur Untersuchung der Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten benutzt.

In neuester Zeit sind weitere Arbeiten über die Ausdehnung des Wassers erschienen, und zwar von Plato, Domke und Harting (1900) zwischen 0° und 60° nach der hydrostatischen Methode, und von Landesen (1902) zwischen 30° und 80° nach der Dilatometer-

methode. Der letztere setzt das Volumen bei $0^0 = 1$ und giebt die Volumina für jeden Grad in dem bezeichneten Intervall. Wir führen einige seiner Zahlen an:

30° . .	1,004 21	50° . .	1,011 94	70° . .	1,022 54
35° . .	5 83	55° . .	14 34	75° . .	25 60
40° . .	7 67	60° . .	16 91	80° . .	28 82
45° . .	9 70	65° . .	19 65		

Viele Forscher haben das Volumen des Wassers als Funktion der Temperatur durch empirische Formeln auszudrücken versucht. Aufser dem gewöhnlichen algebraischen Polynom (44) (S. 130) sind auch andere kompliziertere Formeln vorgeschlagen worden. Matthiessen gab die Formel

$$V_t = 1 - a\,(t - 4) + b\,(t - 4)^2 - c\,(t - 4)^3,$$

wo für t zwischen 4^0 und 32^0 die Konstanten $a = 253 \,.\, 10^{-8}$, $b = 54\,724 \,.\, 10^{-10}$, $c = 7173 \,.\, 10^{-11}$ sind. Rosetti schlug die allgemeinere Formel von der Form

$$V_t = 1 + a\,(t - 4)^\alpha + b\,(t - 4)^\beta + c\,(t - 4)^\gamma$$

vor, wo a, b, c, α, β und γ konstante Gröfsen sind.

Mendelejeff hat sich sehr viel mit der Frage hinsichtlich der Ausdehnung des Wassers beschäftigt. In seiner Schrift „Über die Änderung der Dichte des Wassers bei Erwärmung desselben" brachte er eine Formel in Vorschlag, welche die Dichte d_t des Wassers für Temperaturen von -10^0 bis $+200^0$ giebt (die Versuche zur Bestimmung dieser Dichte unter 0^0 und über 100^0 werden wir weiter unten besprechen):

$$d_t = 1 - \frac{(t - 4)^2}{A\,(B + t)\,(C - t)} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (45)$$

Die Konstanten sind: $A = 1{,}9$, $B = 94{,}1$ und $C = 703{,}5$.

In seiner letzten Arbeit behandelt Mendelejeff die letzten der oben erwähnten Untersuchungen (aufser derjenigen von Kreitling) und findet, dafs die Dichte d_t des Wassers in den Grenzen zwischen 0^0 und 30^0 durch die Formel

$$d_t = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{A + Bt_H} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (46)$$

ausgedrückt werden kann, wo t_H die Temperatur nach dem Wasserstoffthermometer, $A = 122\,420$, $B = 1130{,}2$ sind, so dafs

$$d_t = 1 - \frac{(t_H - 4)^2}{122\,420 + 1130{,}2\,t_H} = 1 - \frac{0{,}000\,884\,8\,(t_H - 4)^2}{108{,}325 + t_H} \quad (46,\text{a})$$

Mendelejeff findet, indem er annimmt, dafs ein Decimeter gleich dem zehnten Teile des internationalen Meters, und dafs ein Liter

gleich dem Volumen eines Kilogramms Wasser bei 4⁰ ist, folgende Werte für das Gewicht eines Kubikdecimeters und für das Gewicht eines Liters Wasser bei verschiedenen Temperaturen (in Gramm):

t	Gewicht eines Kubikdecimeters	Gewicht eines Liters
0°	999,716	999,869
4°	999,847	1000,000
10°	999,578	999,731
15°	998,979	999,132
20°	998,082	998,235

Zwischen 0° und 30° ist das Gewicht eines Liters Wasser um 0,153 g gröfser als dasjenige eines Kubikdecimeters.

Die erwähnte Untersuchung von Thiesen, Scheel und Diesselhorst führte Mendelejeff zu der Formel

$$d_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{A+B+Ct} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46,\text{b})$$

wo $A = 118932$, $B = 1366{,}75$ und $C = -4{,}13$ sind.

Wenn man Wasser allmählich abkühlt, so kann man, wie wir weiter unten sehen werden, die Temperatur desselben bis auf −10° bringen, ohne dafs es dabei erstarrt. Depretz, Pierre und Weidner haben die Volumänderung bei einer solchen „Unterkühlung" des Wassers unter 0° untersucht; es erwies sich, dafs die Ausdehnung, welche bei der Abkühlung des Wassers von 4° bis 0° beobachtet wird, auch bei weiterer Abkühlung desselben fortdauert, wie folgende Werte für das Volumen des Wassers zeigen:

t^0	Depretz	Pierre	Weidner
+ 4°	1,000 000 0	1,000 000 0	1,000 000 0
0°	1,000 126 9	1,000 118 3	1,000 136 0
− 2°	1,000 307 7	1,000 317 2	1,000 301 0
− 4°	1,000 561 9	1,000 556 5	1,000 549 0
− 6°	1,000 918 4	1,000 844 8	1,000 891 0
− 8°	1,001 373 4	1,001 270 9	1,001 348 7
− 10°	—	1,001 803 4	1,001 907 0

Bei −10° besitzt Wasser das gleiche Volumen wie bei +20,5°.

Waterston untersuchte die Ausdehnung des Wassers in einer dickwandigen Röhre bei Temperaturen von 100° bis 320°, wobei er eine Korrektion für den Verlust an Flüssigkeit durch Verdampfung anbrachte. Hirn untersuchte die Ausdehnung des Wassers zwischen

100° und 200°, indem er den notwendigen Druck durch Quecksilbersäulen bis zu einer Höhe von 10 m erzeugte. Bei beiden Versuchen haben wir es mit der Ausdehnung des Wassers, das sich unter bedeutendem Drucke befindet, zu thun. Indem Waterston das Volumen des Wassers bei 4° gleich 1 setzte, fand er folgende Werte für das Volumen V_t des Wassers bei den Temperaturen t:

t	V_t	t	V_t
100°	1,0433	220°	1,1986
140°	1,0813	260°	1,2896
180°	1,1309	300°	1,4181
200°	1,1612	320°	1,5098

Hirn, dessen Versuchsresultate mehr Zutrauen verdienen, drückte das Volumen V_t zwischen 100° und 200° durch eine empirische Formel von der Form

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4$$

aus, wo

$a = 0{,}0_3\ 108\,678\,75$ $\qquad b = 0{,}0_5\ 300\,736\,53$
$c = 0{,}0_8\ 287\,304\,22$ $\qquad d = -\ 0{,}0_{11}\ 664\,570\,3.$

Hieraus ergiebt sich ($V_0 = 1$)

t	V_t	t	V_t
100°	1,043 15	160°	1,101 49
120°	1,059 92	180°	1,126 78
140°	1,079 49	200°	1,157 77

Hirns Zahlen zeigen, dafs der Ausdehnungskoeffizient α des Wassers mit der Zunahme der Temperatur rasch wächst. Zwischen 100° und 120° ist $\alpha = 0{,}000\,80$; zwischen 180° und 200° ist $\alpha = 0{,}001\,55$, was bereits beinahe die Hälfte des Ausdehnungskoeffizienten der Gase ausmacht.

Bei allen angeführten Versuchen war vorausgesetzt, dafs das Wasser rein sei und keine Luft enthalte. Die Dichte des Wassers, welches Luft enthält, ist zwischen 0° und 20° etwas geringer als die Dichte des reinen Wassers; bei mehr als 20° wird diese Differenz unbemerkbar; die gröfste Differenz, bei 8°, beträgt 0,000 003 4.

Die Wärmeausdehnung von Lösungen ist von Gerlach, Marignac, Kremers, R. Lenz und N. Reszoff, Forch, de Lannoy, Baumhauer, Kreitling u. a. untersucht worden. Die ersten fünf Forscher haben Lösungen von Salzen, Säuren und Zucker, die beiden letztgenannten Mischungen von Wasser und Alkohol untersucht.

Hierbei liefsen sich keine Gesetze oder Regeln feststellen, ausgenommen die Regel, dafs die Lösungen der sauren Salze $KHSO_4$ und $NaHSO_4$ sich mehr ausdehnen, die Lösungen der basischen Salze K_2SO_4 und Na_2SO_4 aber weniger, als die Lösungen von H_2SO_4. Bei phosphorsauren Salzen besitzt die Lösung des basischen Salzes den gröfsten, die Lösung der Säure den kleinsten Ausdehnungskoeffizienten. R. Lenz und N. Reszoff haben die Ausdehnung des Meerwassers untersucht.

Wir lassen hier einige Zahlen von Kreitling folgen: p bedeutet den Prozentgehalt des Alkohols in der Mischung; als Einheit ist die Dichte des Wassers bei 15° angenommen. Die Zahlen beziehen sich auf die Dichte der Mischungen bei verschiedenen Temperaturen.

p	0°	10°	20°	30°	35°
0	1,000 74	1,000 60	0,999 10	0,996 53	0,994 90
10	0,985 72	0,984 79	0,982 81	0,979 73	0,977 77
25	0,971 87	0,967 53	0,962 60	0,957 05	0,954 04
50	0,930 14	0,922 50	0,914 72	0,906 64	0,902 54
75	0,873 28	0,864 93	0,856 41	0,847 75	0,843 36
90	0,835 84	0,827 35	0,818 73	0,809 96	0,805 55
100	0.806 99	0,798 53	0,789 99	0,781 41	0,777 10

Wir gehen jetzt über zur Betrachtung des Einflusses des Druckes auf die Wärmeausdehnung des Wassers, wovon bereits in Bd. I die Rede war. Zunächst wollen wir zeigen, welche Beziehung zwischen der Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten vom Druck und der Abhängigkeit des Kompressionskoeffizienten von der Temperatur besteht.

Bezeichnen wir jetzt mit α_p den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Temperaturen 0° und t^0 bei einem Drucke von p Atmosphären, so dafs α_1 den gewöhnlichen Ausdehnungskoeffizienten bei $p = 1$ Atm. bedeutet; ferner bezeichnen wir mit β_t den Koeffizienten der Kompression bei der Temperatur t^0 und mit β_0 den Koeffizienten der Kompression bei 0°. Es sei $V_{p,t}$ das Volumen beim Druck p und bei der Temperatur t^0, und $V_{1,0}$ das Volumen bei normalem Druck und bei 0°. Wir betrachten nun zwei Übergänge von $V_{1,0}$ zu $V_{p,t}$.

1. Wir erwärmen eine gegebene Flüssigkeit von 0° auf t^0 bei einem Druck von 1 Atm.; das Volumen geht über in $V_{1,0}(1 + \alpha_1 t)$; erhöhen wir bei der Temperatur t den Druck bis auf p Atmosphären, so erhalten wir das Volumen

$$V_{p,t} = V_{1,0}(1 + \alpha_1 t)(1 - \beta_t p).$$

2. Wir erhöhen bei 0° den Druck bis auf p Atmosphären, demzufolge das Volumen sich in $V_{1,0}(1 - \beta_0 p)$ verwandelt und erwärmen

darauf die Flüssigkeit von 0° bis t^0 bei konstantem Druck p; man erhält dann das Volumen

$$V_{p,t} = V_{1,0}(1 - \beta_0 p)\,(1 + \alpha_p t).$$

Vergleicht man die beiden Ausdrücke für die Werte $V_{p,t}$, so erhält man die Gleichung

$$\frac{1 + \alpha_1 t}{1 + \alpha_p t} = \frac{1 - \beta_0 p}{1 - \beta_t p} \quad \ldots\ldots \quad (47)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dafs $\alpha_p < \alpha_1$, wenn $\beta_t > \beta_0$ und umgekehrt, dafs $\alpha_p > \alpha_1$, wenn $\beta_t < \beta_0$.
Wenn der Koeffizient der Kompression bei steigender Temperatur zunimmt (abnimmt), so nimmt der Koeffizient der Wärmeausdehnung mit wachsendem Druck ab (zu).

Offenbar konnten wir statt 0° eine beliebige Anfangstemperatur t_0 und statt des Druckes von 1 Atm. einen beliebigen Anfangsdruck p_0 nehmen.

Wir haben bereits in Bd. I gesehen, dafs bei allen Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Wassers, die Kompressibilität mit der Erhöhung der Temperatur zunimmt; hieraus folgt, dafs der **Ausdehnungskoeffizient bei allen Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Wassers, mit wachsendem Druck kleiner wird.**

Bei dem Wasser wird β von 0° bis 60° kleiner und beginnt dann wieder zu wachsen; hieraus folgt, dafs der **Ausdehnungskoeffizient des Wassers zwischen 0° und 60° wächst, über 60° hinaus aber abnimmt, wenn der Druck wächst.**

Hiermit stimmen die Ergebnisse der Versuche von Amagat völlig überein; der Apparat, den er benutzte, haben wir in Bd. I beschrieben. In nachstehender Tabelle sind die Werte $\alpha \cdot 10^6$ für Wasser für verschiedene Temperaturintervalle und bei verschiedenem Drucke p (in Atmosphären) gegeben.

$\alpha \cdot 10^6$ für Wasser:

p	0—10°	10—20°	20—30°	30—40°	40—50°	50—60°	60—70°	70—80°
1	— 14	149	257	334	422	490	556	—
100	43	165	265	345	422	485	548	—
200	72	183	276	350	426	480	539	600
400	124	221	298	363	429	478	527	575
600	169	250	319	372	429	484	520	557
800	213	272	339	378	438	480	518	546
900	229	289	338	389	437	479	514	550
1000	—	—	343	396	437	474	512	554

Es wächst also α bei zunehmendem Drucke so lange, als t angenähert $< 55^0$ ist, und nimmt bei höheren Temperaturen ab. Ama-

gat hat das Anwachsen des Koeffizienten α bei Temperaturen unter 49° bis zum Druck von 3000 Atmosphären beobachtet.

Die Versuche von Amagat ermöglichen die Entscheidung der interessanten Frage hinsichtlich des thermischen Druckkoeffizienten des Wassers, welcher die Vergröfserung des Druckes des bei konstantem Volumen erwärmten Wassers charakterisiert. Von diesem Koeffizienten haben wir schon auf S. 14 gesprochen, wo er für die Gase mit α_p, s. (22), bezeichnet wurde; wir werden auf diese Frage noch im Kapitel der Thermodynamik zurückkommen.

Auf S. 14 haben wir gezeigt, dafs der thermische Druckkoeffizient der idealen Gase eine konstante Gröfse ist, die dem thermischen Koeffizienten des Volumens gleich ist. Bei den Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Wassers, ist der thermische Druckkoeffizient dem anfänglichen Druck, unter dem sich die Flüssigkeit vor der Erwärmung befand, ungefähr umgekehrt proportional. Zur Erklärung dieses Umstandes bezeichnen wir mit γ_t den mittleren thermischen Druckkoeffizienten zwischen 0° und t°, so dafs, wenn der anfängliche Druck bei 0° gleich p_0 war, derselbe bei t°

$$p = p_0(1 + \gamma_t t) \quad \ldots \ldots \quad (48)$$

ist, woraus

$$\gamma_t = \frac{p - p_0}{p_0 t} \quad \ldots \ldots \quad (49)$$

Der thermische Druckkoeffizient ist bei der Temperatur t gleich

$$\gamma = \frac{1}{p_0}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{v = Const.} \quad \ldots \ldots \quad (50)$$

Die Formel (48) giebt für die Zunahme des Druckes

$$p - p_0 = p_0 \gamma_t t \quad \ldots \ldots \quad (51)$$

Wir werden im folgenden Paragraphen sehen, dafs bei den untersuchten Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Wassers, diese Zunahme des Druckes angenähert proportional t ist und von dem Anfangsdrucke nicht abhängt. Dies bedeutet, dafs man angenähert setzen kann

$$p_0 \gamma_t = C \quad \ldots \ldots \quad (52)$$

wo C eine konstante Zahl, d. h. dafs γ_t dem Anfangsdruck p_0 umgekehrt proportional ist. Für Flüssigkeiten ist daher nicht die Gröfse γ_t, sondern vielmehr die Gröfse C von Interesse, so dafs man anstatt (48) die Gleichung

$$p = p_0 + Ct \quad \ldots \ldots \quad (53)$$

zu untersuchen hat.

Bei den idealen Gasen ist umgekehrt $\gamma_t = Const. = \frac{1}{273}$ und daher die Zunahme des Druckes $p - p_0$ proportional dem Anfangsdruck p_0 oder umgekehrt proportional dem Volumen v des Gases, bei

dem die Erwärmung vor sich geht. In der That erhält man durch Subtraktion der Gleichung $p_0 v = R \cdot 273$ von der Gleichung $pv = R(273 + t)$

$$p - p_0 = \frac{Rt}{v} = p_0 \frac{t}{273}.$$

Die Gröfse C kann berechnet werden, wenn der mittlere Ausdehnungskoeffizient α_t zwischen 0^0 und t^0 und der Koeffizient der Kompression β_t bei t^0 bekannt sind. Bezeichnen wir mit V_0 das Volumen der Flüssigkeit bei 0^0 und bei dem Anfangsdruck p_0. Erwärmen wir nun die Flüssigkeit bis t^0, ohne den Druck zu ändern, so wird das Volumen gleich $V_0(1 + \alpha_t t)$. Setzen wir dieselbe dann einem gewissen Drucke p aus, ohne die Temperatur t zu ändern, so wird das Volumen gleich

$$V_0(1 + \alpha_t t)\,[1 - \beta_t(p - p_0)].$$

Wählen wir den Druck p derart, dafs sich das frühere Volumen V_0 ergiebt, so erhalten wir

$$(1 + \alpha_t t)\,[1 - \beta_t(p - p_0)] = 1.$$

Es ist aber p der Druck der Flüssigkeit, die bei konstantem Volumen V_0 von 0^0 bis t^0 erwärmt wurde; folglich ist

$$p = p_0(1 + \gamma_t t) = p_0 + Ct.$$

Die vorhergehende Gleichung ergiebt jetzt

$$(1 + \alpha_t t)\,(1 - \beta_t C t) = 1,$$

woraus

$$C = p_0 \gamma_t = \frac{\alpha_t}{\beta_t(1 + \alpha_t t)} \quad \cdots\cdots \quad (54)$$

Die Gröfsen α_t bei verschiedenen Anfangsdrucken p_0 und die Gröfsen β_t bei verschiedenen Temperaturen t sind bekannt, folglich lassen sich die Gröfsen C und die Drucke p der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen t berechnen, wenn die Erwärmung bei konstantem Druck vor sich geht und der Anfangsdruck p_0 bei 0^0 gegeben ist. Wir lassen in umstehender Tabelle eine interessante Zusammenstellung der Werte p (in Atmosphären), welche Amagat für Wasser berechnet hat, folgen.

In der ersten Spalte sind die konstanten Volumina gegeben, bei denen die Erwärmung erfolgte; dieselben verringern sich mit Zunahme des Anfangsdruckes p_0, unter dem sich das Wasser bei 0^0 befand. Die Unregelmäfsigkeiten, die das Wasser bei Erwärmung und bei Kompression zeigt, treten in dieser Tabelle scharf hervor. So z. B. verringert sich der Druck p bei Erwärmung von 0^0 bis 5^0, wenn der Anfangsdruck p_0 nicht sehr grofs ist und wächst bei grofsen p_0. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dafs, wenn das Wasser, welches sich bei 0^0 und unter dem Druck $p_0 = 1$ befindet, unter konstantem Volumen bis auf 100^0 erhitzt wird, der Druck desselben bis zu 986,5 Atm. steigt.

V	$p_0(0^0)$	5^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0
1,0000	1,0	—	3,7	34,5	92,4	171,5	272,2	395,5	512,0	665,0	820,5	986,5
0,9995	10,5	8,4	13,8	45,3	103,7	183,0	284,5	405,2	535,0	678,5	833,5	1000,0
0,9985	29,7	28,0	34,2	66,9	126,5	207,0	309,5	427,5	560,0	705,0	860,0	—
0,9975	49,0	48,0	54,5	89,0	149,5	231,0	333,5	453,0	586,6	731,0	887,0	—
0,9950	99,0	100,2	107,5	145,0	207,5	291,5	396,5	517,0	651,6	798,0	956,0	—
0,9900	201,0	205,7	216,8	260,0	327,0	415,0	522,5	647,0	784,5	934,5	—	—
0,9800	416,0	427,6	445,0	500,0	578,0	674,0	790,0	922,0	—	—	—	—
0,9700	647,0	666,0	691,5	758,0	847,0	954,0	—	—	—	—	—	—
0,9600	895,5	923,5	954,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,9500	1170,0	—	1247,0	1344,0	1450,0	1596,0	1716,0	—	—	—	—	—

Die Zahlen der angeführten Tabelle zeigen, dafs

$$C = p_0 \gamma_t = (p - p_0) : t$$

für Wasser keineswegs eine konstante Gröfse ist; die Zunahme $p - p_0$ des Druckes ist nicht proportional t und hängt vom Anfangsdruck p_0 bei 0^0 ab, wie folgende Tabelle zeigt.

Gröfsen $C = p_0 \gamma_t = \frac{p - p_0}{t}$ für Wasser.

p_0	$0\text{–}5^0$	$0\text{–}10^0$	$0\text{–}20^0$	$0\text{–}30^0$	$0\text{–}40^0$	$0\text{–}50^0$	$0\text{–}60^0$	$0\text{–}70^0$	$0\text{–}80^0$	$0\text{–}90^0$	$0\text{–}100^0$
1,0	—	0,27	1,67	3,05	4,26	5,42	6,58	7,30	8,30	9,10	9,85
10,5	—	0,33	1,74	3,11	4,31	5,50	6,58	7,49	8,35	9,14	9,87
29,7	—	0,45	1,86	3,23	4,43	5,60	6,63	7,58	8,44	9,22	—
49,0	—	0,55	2,00	3,35	4,55	5,69	6,73	7,67	8,52	9,31	—
99,0	0,24	0,85	2,30	3,62	4,81	5,97	6,97	7,90	8,74	9,50	—
210,0	0,94	1,58	2,95	4 20	5,35	6,43	7,43	8,33	9,17	—	—
416,0	2,36	2,90	4,20	5,40	6,45	7,48	8,32	—	—	—	—
647,0	3,80	4,45	5,55	6,66	7,54	—	—	—	—	—	—
895.5	5,60	5,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1170,0	—	7,62	8,53	9,51	10,53	11,17	—	—	—	—	—

Diese Zahlen geben die mittlere Druckzunahme des Wassers bei Erwärmung desselben um 1^0 von 0^0 (wenn der Anfangsdruck gleich p_0 ist) bis t^0 an. Die Inkonstanz der Gröfse C tritt sehr scharf bei kleinen t und nicht grofsen p_0 hervor. Bei grofsen t beginnt C konstant zu werden.

§ 7. **Wärmeausdehnung und thermischer Druckkoeffizient anderer Flüssigkeiten.** Die Wärmeausdehnung verschiedener Flüssigkeiten ist von vielen Forschern, z. B. von Depretz, Pierre, Kopp, Hirn, Frankenheim, Luginin, Zander u. a. untersucht worden.

Es ergab sich im allgemeinen, dafs das Volumen V der Flüssigkeit durch die empirische Formel

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

in den Grenzen von 0° bis zum Siedepunkte derselben bei normalem Druck ausgedrückt werden kann. Die Konstanten a, b, c besitzen bei verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschiedene Werte und es ist bis jetzt nicht gelungen, eine einfache Beziehung zwischen diesen Zahlen und der chemischen Zusammensetzung der Substanz nachzuweisen. Als allgemeine Regel ergiebt sich, dafs die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit der Temperatur zunimmt, d. h., dafs b und c positive Werte sind.

Weiter unten werden wir auf einige Regelmäfsigkeiten hinweisen, die sich auf die Molekularvolumina der Flüssigkeiten bei den Siedepunkten beziehen.

Hirn hat die Ausdehnungskoeffizienten einiger Flüssigkeiten bei Temperaturen über den Siedepunkt hinaus, nach der auf S. 134 erwähnten Methode, gemessen; er untersuchte Alkohol bis 160°, Äthyläther bis 120°, Terpentinöl bis 160°, Schwefelkohlenstoff und Chloräthylen (C_2Cl_4) bis 150°. Die Volumina drückte er durch die empirische Formel

$$V = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4$$

aus.

Die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen sind überhaupt sehr grofs und übertreffen bisweilen die Ausdehnungskoeffizienten der Gase (0,0036). So fand z. B. Mendelejeff noch vor Hirn, dafs der Ausdehnungskoeffizient des Methyläthers bei 190° gleich 0,0054 ist.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient von CS_2 zwischen 40° und 80° ist gleich 0,001 41, zwischen 120° und 160° ist er bereits 0,002 26.

Noch gröfsere Ausdehnungskoeffizienten besitzen verflüssigte Gase, wie die Versuche von Drion, Andrejeff, Thilorier, Grimaldi und Pictet gezeigt haben. Wir lassen hier die Zahlen von Andrejeff für flüssige SO_2, NH_3, CO_2 und N_2O folgen.

Mittlere Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem

Zwischen den Temperaturen	SO_2	NH_3	CO_2	N_2O
— 10° und — 5°	0,00190	0,00190	0,00475	—
— 5° „ 0°	194	200	492	0,00428
0° „ 5°	198	210	540	422
5° „ 10°	202	220	629	484
10° „ 15°	206	230	769	656
15° „ 20°	210	240	975	872

Die Ausdehnung von flüssigem CO_2 und N_2O ist sogar bei niedrigen Temperaturen gröfser als die Ausdehnung der Gase. Thilorier findet, dafs der mittlere Ausdehnungskoeffizient von flüssigem CO_2 zwischen 0° und 30° gleich 0,017 ist (das Volumen vergröfsert sich um die Hälfte). Drion fand, dafs der Ausdehnungskoeffizient von flüssigem SO_2 bei 0° 0,001 734 beträgt und bei 130° 0,009 571 erreicht (kritische Temperatur 156°). Endlich erhielt Pictet für den Ausdehnungskoeffizienten von flüssigem Acetylen den grofsen Wert 0,01.

Auf S. 136 haben wir darauf hingewiesen, dafs die Ausdehnungskoeffizienten α der Flüssigkeiten (mit Ausnahme des Wassers) mit wachsendem Druck kleiner werden, was auch durch die Versuche von Amagat an 11 Flüssigkeiten bestätigt worden ist; zugleich aber erwies es sich, dafs bei hohem Druck die Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten α von der Temperatur verschwindet. Wir geben hier beispielsweise eine Tabelle für Äthyläther, welche derjenigen für Wasser auf S. 137 analog ist; der Druck p ist in Atmosphären gegeben:

$\alpha \,.\, 10^6$ für Äthyläther:

p	0–20°	20–40°	40–60°	60–80°	80–100°	100–138°	138–198°
50	1511	1687	1779	1947	2112	—	—
100	1445	1523	1649	1782	1904	—	—
200	1319	1390	1469	1522	1614	1749	2156
400	1153	1193	1225	1250	1305	1327	1436
600	1045	1060	1074	1086	1098	1115	1165
800	958	961	985	981	962	983	1008
900	926	931	940	926	928	923	946
1000	900	900	905	894	888	880	890

Folgende Reihe von Versuchen zeigt noch deutlicher die erwähnte Regel:

$\alpha \,.\, 10^6$ für Äthyläther:

p	0—20°	20—50°
1000	894	905
1500	752	788
2000	680	699
2500	633	620
3000	579	571

Auf S. 138 haben wir darauf hingewiesen, dafs die Gröfse $C = p_0 \gamma_t = \frac{p - p_0}{t}$ (wo γ_t den mittleren thermischen Druckkoeffi-

zienten bei Erwärmung der Flüssigkeit bei konstantem Volumen von 0° bis t^0, p_0 den Anfangsdruck und p den Druck bei t^0 bedeuten) bei Flüssigkeiten (mit Ausnahme des Wassers) nahezu konstant ist. Nach der Formel (54), S. 139, lassen sich die Gröfsen C und die Drucke p berechnen. Wir geben nachstehend eine Zusammenstellung der Drucke p in Atmosphären für Äthyläther, die derjenigen für Wasser, S. 139, analog ist.

v	$p_0(0^0)$	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1,000	1	101	200	299	396	493	588	684	778	870	962
0,990	71	176	280	383	484	584	683	781	878	—	—
0,980	150	258	365	472	577	681	784	886	988	—	—
0,970	239	351	462	572	681	790	899	1005	—	—	—
0,960	338	455	570	684	797	911	—	—	—	—	—
0,950	448	569	690	809	927	—	—	—	—	—	—

Auf Grund dieser Daten ist folgende Tabelle für die Gröfsen C zusammengestellt:

$$C = p_0 \gamma_t = \frac{p - p_0}{t} \text{ für Äthyläther:}$$

p_0	0-10°	0-20°	0-30°	0-40°	0-50°	0-60°	0-70°	0-80°	0-90°	0-100°
1	10,00	9,95	9,93	9,90	9,86	9,80	9,76	9,71	9,66	9,61
71	10,50	10,45	10,40	10,33	10,26	10,20	10,14	10,09	—	—
150	10,80	10,75	10,73	10,65	10,62	10,57	10,51	—	—	—
239	11,20	11,15	11,10	11,05	11,02	11,00	10,93	—	—	—
338	11,70	11,60	11,53	11,48	11,46	—	—	—	—	—
448	12,10	12,10	12,03	12,00	—	—	—	—	—	—

Diese Zahlen zeigen, dafs die Zunahme $p - p_0$ des Druckes des Äthers der Temperaturerhöhung t angenähert proportional ist und nur in geringem Mafse von dem Anfangsdruck abhängig ist; aus der Tabelle für Wasser, S. 139, ergab sich ein ganz anderes Resultat.

Viele Forscher haben versucht, die Formel (55) durch eine andere Formel mit einer kleineren Zahl von Konstanten, die sich möglichst auf theoretische Erwägungen gründet und durch gröfsere Einfachheit auszeichnet, zu ersetzen. So wurde beispielsweise die Formel

$$V = e^{at}$$

in Vorschlag gebracht, wo die Konstante a für verschiedene Flüssigkeiten verschieden ist; diese Formel steht jedoch mit den Versuchsresultaten nicht im Einklang.

Von grofsem Interesse ist die Formel von Mendelejeff

$$V = \frac{1}{1 - kt} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (56)$$

von welcher die Flüssigkeiten etwa in dem Mafse abweichen, wie die Gase von der Formel von Gay-Lussac. Sie stellt gewissermafsen die erste Annäherung dar, insofern sie sich so zu sagen auf „ideale" Flüssigkeiten bezieht. Mendelejeff findet, dafs der Wert von k für verschiedene Flüssigkeiten zwischen 0,000 80 und 0,001 55 schwankt. Konowaloff und Luther haben die Formel (56) theoretisch entwickelt.

D. Berthelot (1899) hat für das Molekularvolumen V (Volumen einer Grammmolekel) einer Flüssigkeit die Formel

$$V = \frac{11{,}1\, T_c^2}{P_c(2\, T_c - T)} \text{ Liter} \quad \ldots \quad (56,\text{a})$$

entwickelt, in welcher T_c die absolute kritische Temperatur und P_c der kritische Druck (Kap. XIII) in Atmosphären bedeuten. Für eine grofse Reihe von Flüssigkeiten bewährt sich obige Formel. Es ist leicht einzusehen, dafs in dieser Formel V genau ebenso von $t = T - 273$ abhängt, wie in der Formel von Mendelejeff. Wüllner hat eine Formel, die (56) ähnlich ist, für einige Flüssigkeiten (Alkohol, CS_2, Zinkchloridlösung) für engere Temperaturintervalle, z. B. von 10° bis 30° vorgeschlagen. Avenarius brachte die Formel

$$V = a - b\,lg(T_c - t) \quad \ldots \ldots \quad (57)$$

in Vorschlag, wo T_c die kritische Temperatur der Flüssigkeit bedeutet. Shuk fand, dafs die Beobachtungen an Äthylalkohol (C_2H_6O) mit dieser Formel gut übereinstimmen. Zu einer ähnlichen Formel gelangte Grimaldi.

Mallet und Friederich (1902) haben die Formel von Avenarius durch die etwas veränderte

$$V = a - b\,lg(A - t) \quad \ldots \ldots \quad (57,\text{a})$$

ersetzt, wo a, b und A drei Konstante sind. Es zeigte sich, dafs für 25 Flüssigkeiten und ein weites Temperaturintervall, etwa bis 30° — 40° unter der kritischen Temperatur, diese Formel sich vorzüglich bewährte. Die Konstante A ist stets einige Grade höher als die kritische Temperatur. Das Verhältnis $a:b$ ist im Mittel gleich 3,78; die mittlere Abweichung von dieser Zahl übersteigt nicht 1,05 Proz.

Heilborn entwickelte theoretisch die Formel

$$V = \frac{1}{\left[1 - k\lambda\left(e^{\frac{t}{k}} - 1\right)\right]^3} \quad \ldots \ldots \quad (58)$$

wo k und λ konstante Gröfsen sind. Jäger schlug die Formel

$$V = A + B\frac{1 + \alpha t}{1 + \varepsilon t} \quad \ldots \ldots \quad (59)$$

vor, wo A und B zwei Konstante, α den Ausdehnungskoeffizienten der Gase und ε den thermischen Koeffizienten der Kapillaritätskonstante (Bd. I) bedeuten. Für Quecksilber ist $A = 0{,}952\,62$, $B = 0{,}047\,38$, $\varepsilon = 0{,}000\,13$.

Rankine gab die Formel

$$lg\,V = -A + BT - \frac{C}{T} \quad \ldots \ldots \quad (60)$$

wo T die absolute Temperatur ist, d. h. $T = 273 + t$.

§ 8. Wärmeausdehnung und thermischer Druckkoeffizient der Gase. Theorie. Diejenigen Gase, welche streng den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac folgen, haben wir ideale Gase genannt: die Zustandsgleichung, welche das Volumen v, den Druck p und die Temperatur t zu einander in Beziehung setzt, haben wir für diese Gase in der Form $pv = RT$ gegeben, wo $T = \frac{1}{\alpha} + t$ die absolute Temperatur, α den Koeffizienten der Wärmeausdehnung der idealen Gase bedeuten. Wir behalten auch hier diese Bedeutung von α bei, d. h. wir bezeichnen mit α den Grenzwert, dem sich der Koeffizient der Wärmeausdehnung α_v (bei konstantem Druck) und der thermische Druckkoeffizient α_p (bei konstantem Volumen) desto mehr nähert, je mehr die Eigenschaften der Gase den Eigenschaften eines idealen Gases nahekommen (s. weiter unten).

Wir ändern nun die frühere Bedeutung von R, indem wir durch R eine Gröfse bezeichnen, die dem früheren $R : \alpha$ gleich sei; die Zustandsgleichung eines idealen Gases nimmt dann die Form

$$pv = R(1 + \alpha t) \quad \ldots \ldots \quad (61)$$

an.

Erwärmt sich das Gas unter konstantem Druck p, d. h. dehnt es sich frei aus, so ist das Volumen v desselben eine Funktion der Temperatur; die Gröfse

$$\alpha_v = \frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dt}\right)_{p = Const.} \quad \ldots \ldots \quad (62)$$

bezeichnen wir dann einfach als Ausdehnungskoeffizienten des Gases bei der Temperatur t.

Wird das Gas bei konstantem Volumen v erwärmt, so ist der Druck p desselben eine Funktion der Temperatur; in diesem Fall nennen wir die Gröfse

$$\alpha_p = \frac{1}{p_0}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{v = Const.} \quad \ldots \ldots \quad (63)$$

den thermischen Druckkoeffizienten des Gases bei der Temperatur t. Für ideale Gase ist, wie auf S. 14 gezeigt wurde,

$$\alpha_v = \alpha_p = \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

Bei realen Gasen unterscheiden sich α_v und α_p voneinander und sind Funktionen des Zustandes der Gase, d. h. sie hängen z. B. von p und t ab.

Für die mittleren Koeffizienten führen wir keine besonderen Bezeichnungen ein, d. h. wir setzen

$$\left.\begin{array}{l} v = v_0(1 + \alpha_v t) \\ p = p_0(1 + \alpha_p t) \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

wo nun α_v und α_p mittlere Koeffizienten zwischen 0^0 und t^0 bedeuten; es ist klar, dafs auch sie Funktionen des Zustandes, z. B. der Gröfsen p und t sind.

Es ist wohl festzuhalten, dafs α_v (der Koeffizient des Volumens) sich auf ein konstantes p, und α_p (der Koeffizient des Druckes) auf ein konstantes v bezieht. Hier ist ein Versehen leicht möglich, da wir aus der Lehre von der Wärmekapazität der Gase an die Bezeichnungen c_v und c_p gewöhnt sind, wo c_v sich auf den Fall von konstantem v, c_p auf den Fall von konstantem p bezieht.

Bei einigen Versuchen, die wir, trotzdem sie gegenwärtig nur noch ein historisches Interesse haben, weiter unten besprechen werden, änderten sich gleichzeitig sowohl v als auch p. Die so erhaltenen Werte, die zwischen α_v und α_p liegen, werden wir mit α' bezeichnen.

Bevor wir zu den experimentellen Bestimmungen der Gröfsen α_v und α_p übergehen, wollen wir die Frage ihrer Abhängigkeit von v und p vom theoretischen Standpunkt erörtern.

Es läfst sich leicht nachweisen, dafs $\alpha_p >$ oder $< \alpha_v$ ist, je nach der Seite, nach welcher hin das Gas von dem Boyleschen Gesetze abweicht. Nehmen wir an, dafs das Volumen und der Druck bei 0° gleich v_0 und p_0 seien; erwärmen wir nun das Gas bis auf t^0 bei konstantem Druck p_0, so wird das Volumen gleich

$$v = v_0(1 + \alpha_v t)$$

Erwärmt man aber das Gas von 0^0 auf t^0 bei konstantem Volumen v_0, so erhält man den Druck

$$p = p_0(1 + \alpha_p t).$$

Wir erhalten also bei einer und derselben Temperatur t zuerst die Gröfsen p_0, v und dann p, v_0, wobei $p > p_0$ ist. Nach dem Boyleschen Gesetz ist $p v_0 = p_0 v$; die beiden letzten Ausdrücke geben

$$\frac{p v_0}{p_0 v} = \frac{1 + \alpha_p t}{1 + \alpha_v t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

Für alle Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffs, nimmt das Produkt aus Druck und Volumen mit der Zunahme des Druckes ab, d. h.

$pv_0 < p_0 v$; für Wasserstoff ist umgekehrt $pv_0 > p_0 v$; hieraus folgt, dafs für alle Gase, aufser Wasserstoff, $\alpha_p < \alpha_v$ ist; für Wasserstoff mufs $\alpha_p > \alpha_v$ sein

Sehr interessant ist die Frage, welche Hinweise die Zustandsgleichungen der realen Gase, die statt der Formel (61) vorgeschlagen wurden, in Bezug auf die Eigenschaften der Gröfsen α_v und α_p ergeben. Die erste Stelle unter diesen Gleichungen nimmt die von van der Waals ein (Bd. I)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

Hier sind a, b, R und α konstante Zahlen: a hängt von den zwischen den Gasmolekülen wirkenden Kräften ab, b vom Volumen, das von den Gasmolekülen (ihren molekulären Wirkungssphären) eingenommen wird; R ist eine Konstante, die für verschiedene Gase verschieden ist, α eine Konstante, die für alle Gase dieselbe ist und dem Ausdehnungskoeffizienten der idealen Gase gleich ist. Falls $a = b = 0$ ist, geht die Formel (67) in die Formel (61) über. Suchen wir nun α_p und α_v für ein Gas zu bestimmen, dessen Zustandsgleichung der Form (67) entspricht. Gesetzt, dafs sich v_0 und p_0 auf 0° beziehen, so ergiebt (67)

$$\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

Bei Erwärmung bis zu t^0 wächst die Spannung bis p, wenn das Volumen gleich v_0 bleibt; aus (67) ergiebt sich nun

$$\left(p + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

Erwärmt man aber das Gas bis t^0 bei konstantem Druck p_0, so geht v_0 in v über und (67) nimmt die Form

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (70)$$

an. Die gesuchten Gröfsen α_p und α_v sind gleich

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t}, \qquad \alpha_v = \frac{v - v_0}{v_0 t}.$$

Dividiert man (69) durch (68), so erhält man

$$p + \frac{a}{v_0^2} = \left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(1 + \alpha t),$$

wonach

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (71)$$

Im zweiten Gliede kann $p_0 v_0 = R$ gesetzt werden, falls p_0 nicht sehr grofs ist; dann ergiebt sich

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a p_0}{R^2}\right) \alpha \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (72)$$

Dividiert man (70) durch (68) und kürzt p_0, so erhält man

$$\left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)(v - b) = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)(v_0 - b)(1 + \alpha t).$$

Wir lösen die Klammern auf, kürzen, bringen die gleichartigen Glieder auf einen gemeinsamen Nenner und erhalten:

$$v + \frac{a v_0}{p_0 v v_0} - \frac{b a v_0^2}{p_0 v^2 v_0^2} = v_0 + \frac{a v}{p_0 v v_0} - \frac{b a v^2}{p_0 v^2 v_0^2} +$$
$$+ \alpha t v_0 \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right).$$

Bringen wir die drei ersten Glieder von der rechten auf die linke Seite und nehmen wir $v - v_0$ aus den Klammern heraus, so ergiebt sich für das gesuchte α_v die komplizierte Formel

$$\alpha_v = \frac{M}{N} \alpha,$$

wo

$$M = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (73)$$
$$N = 1 - \frac{a}{p_0 v_0 v}\left(1 - b \frac{v + v_0}{v v_0}\right)$$

Wenn man $v = v_0 (1 + \alpha_v t)$ in N substituiert und das letzte Glied vernachlässigt, so erhält man

$$N = 1 - \frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha_v t)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (74)$$

Vernachlässigt man alle Glieder, in denen das Produkt $a b$ vorkommt und dividiert man M durch N, so ergiebt sich der Näherungswert

$$\alpha_v = \left[1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\left(1 + \frac{1}{1 + \alpha_v t}\right) - \frac{b}{v_0}\right] \alpha \quad . \quad . \quad (75)$$

Vergleichen wir diese Formel mit (71), so sehen wir, dafs

$$\alpha_v = \alpha_p + \left(\frac{a}{p_0 v_0^2 (1 + \alpha_v t)} - \frac{b}{v_0}\right) \alpha \quad . \quad . \quad . \quad (76)$$

Aus den Formeln (72), (75) und (76) ergiebt sich eine ganze Reihe von Folgerungen, die wir weiter unten mit den Resultaten der Versuche vergleichen werden.

Wenn $a = b = 0$ ist, so erhalten wir $\alpha_v = \alpha_p = \alpha$, wie dies auch sein mufs.

Wenn $a = 0$ und $b > 0$ ist, erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \alpha_p &= \alpha \\ \alpha_v &= \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)\alpha \\ \alpha_v &< \alpha_p \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (77)$$

Ist $a = 0$, so erhalten wir, vergl. (67),

$$pv = R(1 + \alpha t) + bp,$$

d. h. das Produkt pv wächst mit zunehmendem Druck.

1. Ist $a = 0$, so wächst das Produkt pv mit zunehmendem Druck; es ist $\alpha_p = \alpha$ und $\alpha_v < \alpha_p$; α_p ist eine konstante Gröfse; α_v wird kleiner bei zunehmendem Druck (da v_0 kleiner wird). Für Wasserstoff kann man $a = 0$ setzen; bei diesem wächst pv mit zunehmendem Druck (Bd. I); folglich haben wir nach der van der Waalsschen Formel für Wasserstoff zu erwarten, dafs $\alpha_p = Const.$, $\alpha_v < \alpha_p$, und dafs α_v mit zunehmendem Druck kleiner wird.

Es sei nun für ein bestimmtes Gas $b = 0$ und $a > 0$: dann ist

$$\left.\begin{aligned} \alpha_p &= \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\alpha \\ \alpha_v &= \alpha_p + \frac{a}{p_0 v_0^2(1 + \alpha_v t)}\alpha \\ \alpha_v &> \alpha_p > \alpha \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (78)$$

Die Formel (67) ergiebt

$$pv = R(1 + \alpha t) - \frac{a}{v};$$

diese Formel zeigt, dafs das Produkt pv mit zunehmendem Druck abnimmt (da v kleiner wird).

2. Ist $b = 0$, so wird pv mit wachsendem Druck kleiner; die Gröfsen α_v und α_p genügen der Ungleichheit $\alpha_v > \alpha_p > \alpha$.

Für den Fall, dafs $a > 0$ und $b > 0$, erhält man folgende Resultate: die Gröfse α_p ist ganz unabhängig von b, und falls a nicht gleich Null ist, mufs, wie aus (71) oder (72) ersichtlich ist, α_p mit dem Druck wachsen und gröfser als α sein.

3. Für alle Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffs ($a = 0$), ist $\alpha_p > \alpha$; ferner wächst für alle Gase α_p mit zunehmendem Druck.

Die Temperatur t ist in dem Ausdruck für α_p nicht enthalten, falls a nicht von der Temperatur abhängt, was auf eine Unvollständigkeit der Formel von van der Waals hindeuten würde.

4. Der Koeffizient α_p ist für alle Gase unabhängig von der Temperatur t, falls die Gröfse a nicht von t abhängt.

Die Formel (75) zeigt, dafs α_v kleiner wird, wenn t zunimmt und gleichzeitig $a > 0$ ist.

5. Der Koeffizient α_v wird für alle Gase, mit Ausnahme von Wasserstoff ($a = 0$), mit zunehmender Temperatur kleiner. Für Wasserstoff ist α_v unabhängig von der Temperatur.

Die Abhängigkeit der Gröfse α_v von p ist im allgemeinen Falle sehr kompliziert; bei Wasserstoff ($a = 0$) wird, wie wir sahen, siehe (77) und (Nr. 1), α_v bei wachsendem Druck kleiner. Bei nicht sehr hohen Drucken, wo man (75) anwenden kann und wo der Einflufs der Gröfse a gröfser als der Einflufs der Gröfse b ist, mufs die Gröfse α_v mit dem Druck, d. h. mit der Abnahme von v_0 wachsen. Es ist indes leicht ersichtlich, dafs der Koeffizient α_v bei hohen Drucken mit der Zunahme von p abnehmen mufs. Betrachten wir nun die genaue Formel (73). Die Gröfse M kann man in der Form

$$M = \left(1 + \frac{a p_0}{(p_0 v_0)^2}\right)\left(1 - \frac{b p_0}{p_0 v_0}\right) = (1 + A p_0)(1 - B p_0)$$

schreiben. Diese Gröfse erreicht bei $A > B$ ihr Maximum und beginnt bei einem gewissem p_0 abzunehmen. Wenn man der Einfachheit wegen $v = v_0$ setzt, so ist

$$N = 1 - \frac{a p_0}{(p_0 v_0)^2}\left(1 - \frac{2 b p_0}{p_0 v_0}\right) = 1 - A p_0 (1 - 2 B p_0).$$

Diese Gröfse besitzt einen Minimalwert und beginnt bei einem gewissen Werte von p_0 zu wachsen. Nach dem Gesagten ist zu erwarten, dafs α_v bei einem gewissen p_0 abzunehmen beginnt

6. Für Wasserstoff nimmt α_v mit wachsendem Druck ab; für andere Gase wächst α_v wahrscheinlich bei nicht hohen Drucken, beginnt aber unbedingt, von einem gewissen Drucke an, bei wachsendem Druck abzunehmen.

Resumiert man alle aus der van der Waalsschen Formel erhaltenen Resultate, so ergiebt sich:

I. Für Wasserstoff: $\alpha_p = \alpha = Const.$; α_v ist $< \alpha_p$, ist unabhängig von t und wird kleiner, wenn p wächst.

II. Für alle Gase aufser Wasserstoff: $\alpha_v > \alpha_p > \alpha$; α_p ist p unabhängig von t (wenn a nicht von t abhängt) und wächst mit p; α_v wird kleiner, wenn t zunimmt; bei Zunahme des Druckes wächst α_v bei geringen Drucken, wenn a im Vergleich zu b grofs ist, nimmt aber in jedem Falle bei hohen Drucken ab.

Einige Forscher (Andrews, Amagat) haben etwas andere Koeffizienten untersucht als die vorhin betrachteten α_v und α_p, die durch

die Formeln (65), in welchen v_0 und p_0 immer auf 0° bezogen sind, bestimmt werden. Nehmen wir an, dafs Volumen und Spannung bei t_1^0 gleich v_1 und p_1 sind und dafs das Volumen v_1 bei konstantem p_1 bei Erwärmung bis t_2^0 in v_2, die Spannung p_1 aber bei konstantem v_1 in p_2 übergeht. Die neuen Koeffizienten α'_v und α'_p werden dann durch folgende Gleichungen bestimmt

$$\left.\begin{aligned} v_2 &= v_1\,[1 + \alpha'_v\,(t_2 - t_1)] \\ p_2 &= p_1\,[1 + \alpha'_p\,(t_2 - t_1)] \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

Den Ausdruck für α'_p kann man auf Grund der Formel (67) leicht finden, wenn man das konstante Volumen mit v (ohne Index) bezeichnet; diese Formel giebt

$$\left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t_1)$$

$$\left(p_2 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t_2).$$

Dividiert man die zweite Gleichung durch die erste, so erhält man auf Grund der zweiten Gleichung (79)

$$\alpha'_p = \left(1 + \frac{a}{p_1 v^2}\right)\frac{\alpha}{1 + \alpha t_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (80)$$

Bei $t_1 = 0$ geht diese Gleichung in (71) über.

Eine sehr eingehende Untersuchung der verschiedenen Ausdehnungs- und Druckkoeffizienten und der zwischen ihnen bestehenden Gleichungen stammt von Leduc (1898).

Wir werden weiter unten sehen, dafs einige Versuche, wie z. B. mit CO_2 zu Resultaten führen, die mit der van der Waalsschen Formel (67) nicht übereinstimmen. In Bd. I haben wir die Formel von Clausius erwähnt, welche als eine Erweiterung der van der Waalsschen angesehen werden kann. Führt man die absolute Temperatur $T = \frac{1}{\alpha} + t$ ein und setzt man R statt αR, so kann die letzte Formel in der Form

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

geschrieben werden.

Clausius nimmt an, dafs die Gröfse a umgekehrt proportional T sei und setzt $(v + c)^2$ statt v^2 ein, so dafs sich die Formel

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{d}{T(v + c)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

ergiebt, welche aufser R drei Konstante b, c und d enthält.

In der Folge entschied sich Clausius für die Zustandsgleich

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - b} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + c)^2} \quad \ldots \ldots ($$

welche aufser R die fünf Konstanten b, c, n, A und B enthält.

Sarrau brachte für CO_2 die Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{KE^{-T}}{(v + c)^2} \quad \ldots \ldots ($$

mit den vier Konstanten b, c, K und E in Vorschlag.

Wir wollen uns auf die Ableitung des Ausdruckes für α_p Grund der ersten Formel von Clausius (81) beschränken. Sie giebt, wenn man das konstante Volumen mit v_0 bezeichnet,

$$p_0 = \frac{RT_0}{v_0 - b} - \frac{d}{T_0(v_0 + c)^2},$$

$$p = \frac{RT}{v_0 - b} - \frac{d}{T(v_0 + c)^2}.$$

Subtrahiert man die erste Gleichung von der zweiten, setzt ferner $T - T_0 = t$ und dividiert durch $p_0 t$, so erhält man

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 t} = \frac{R}{p_0(v_0 - b)} + \frac{d}{p_0 T_0 (v_0 + c)^2} \cdot \frac{1}{T} \quad \ldots$$

Die Clausiussche Formel führt zu dem Resultate, daf mit wachsender Temperatur T abnimmt.

Es ist klar, dafs sich dasselbe Resultat auch aus der Formel ergiebt, wenn man mit Clausius annimmt, dafs die Gröfse a umgek proportional T ist.

§ 9. Wärmeausdehnung und thermischer Druckkoeffiz der Gase; Versuche. Die ersten genauen Bestimmungen des dehnungskoeffizienten α_v der Gase sind von Gay-Lussac ausgef worden. Er füllte ein kugelförmiges Glasgefäfs mit angesetzter R (Fig. 55, rechts), die mit einer Teilung versehen war, mit den untersuchenden trockenen Gase, welches von der äufseren Luft d einen Tropfen Quecksilber abgeschlossen war. Die Lage dieses Tro wurde beobachtet, indem die Kugel nebst Röhre bis zu dem Tro zuerst in schmelzendes Eis und darauf in siedendes Wasser geta wurde; die Temperatur des letzteren wurde mittels zweier The meter gemessen. Die Volumen der Kugel und der Röhrenteilung w bekannt. Nach den Versuchen von Gay-Lussac ergab sich

$$\alpha_v = 0{,}003\,75 \quad \ldots \ldots \ldots$$

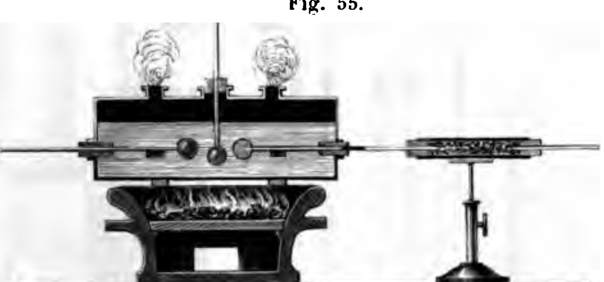
für alle Gase, sowie auch für Dämpfe (Äther); letzteres Resultat ist einmal angenähert richtig, wie es schon die Versuche von Flau gues zeigten, welcher fand, dafs feuchte Luft sich stärker ausd

als trockene; fast den gleichen Wert, wie Gay-Lussac, fand Dalton und zwar $\alpha_v = 0{,}003\,73$; ferner haben Dulong und Petit aus ihren Untersuchungen der Ausdehnung des Quecksilbers (S. 114) indirekt gefunden, daſs der Wert (85) richtig sei.

Der Wert (85) ist aber zu groſs, wie zuerst Rudberg (1837) nachgewiesen hat. Auf die Fehlerquelle bei den Versuchen von Gay-Lussac hat Magnus (1842) hingewiesen; sie besteht darin, daſs der Quecksilbertropfen keinen zuverlässigen Verschluſs für das zu untersuchende Gas bildet und daſs, je nach den Umständen, entweder ein Teil des Gases zwischen dem Quecksilber und der Glasröhre nach auſsen entweicht oder eine gewisse Menge äuſserer Luft in den Apparat gelangt.

Rudberg stellte seine Untersuchungen nach zwei Methoden an. Die erste Methode ergiebt eine gewisse Gröſse α', welche zwischen

Fig. 55.



α_v und α_p liegt; wir werden weiter unten diese Methode, in der von Regnault abgeänderten Form, kennen lernen. Die zweite Methode von Rudberg giebt die Gröſse α_p: der Apparat ist mit dem auf S. 21 beschriebenen Gasthermometer (Regnault) identisch. Der Apparat von Rudberg unterscheidet sich von dem Regnaultschen durch eine einfachere Konstruktion; auſserdem führte Rudberg keine Korrektion für das Volumen der Luft in der Röhre, die das Reservoir mit dem Manometer verbindet, ein. In der genauen Formel (9), S. 24, fehlten bei Rudberg die zweiten Glieder in den Klammern. Das Reservoir wurde zuerst in schmelzendes Eis und darauf in Dämpfe siedenden Wassers gebracht, so daſs die Temperatur, die in der Gleichung (9) mit x bezeichnet ist, bekannt war. Bezeichnet man dieselbe mit t, setzt man ferner $v = 0$ und dividiert durch V, so erhält man statt (9)

$$H(1 + \alpha_p t) = H_1(1 + \gamma t),$$

woraus sich dann α_p ergiebt. Rudberg fand nach beiden Methoden den gleichen Wert für α' und α_p und zwar

$$\alpha' = \alpha_p = 0{,}003\,646$$

statt des von Gay-Lussac gefundenen Wertes 0,003 75.

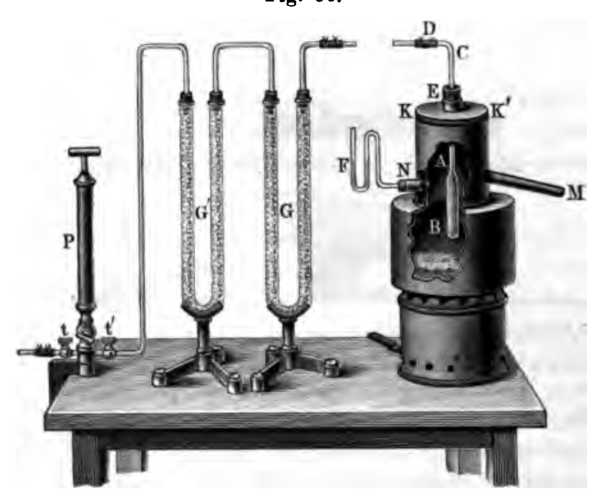
Magnus führte die Messungen nach der zweiten Methode von Rudberg aus und fand

$$\alpha_p = 0{,}003\,668.$$

Wir kommen nun zu den klassischen Arbeiten von Regnault über die Ausdehnung der Gase. Regnault bestimmte die betreffenden Koeffizienten nach drei Methoden, änderte aber später zwei von ihnen ab, so dafs sich fünf Serien von Beobachtungen ergaben, die nach verschiedenen Methoden angestellt wurden.

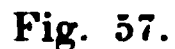
Die Methode I, A, die mit der ersten Methode von Rudberg identisch ist, ergiebt einen gewissen mittleren Wert α', denn das Gas besitzt in den beiden Vergleichszuständen verschiedene v und p. Das Prinzip dieser Methode ist aus den Fig. 56 und 57 verständlich. Das cylinderförmige (bei Rudberg kugelförmige) Reservoir AB ist mit

Fig. 56.

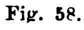


einer Kapillarröhre versehen, die rechtwinklig umgebogen ist und in D endigt. Das Reservoir wurde zuerst in Dämpfe siedenden Wassers gebracht, zu welchem Zweck der auf S. 36 beschriebene Apparat diente. Die Röhre AC wurde mit den Trockenröhren G und G', die mit Bimssteinstücken, welche mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt waren, in Verbindung gesetzt; P stellt die Pumpe dar. Um das Reservoir auszutrocknen und mit trockenem Gase zu füllen, pumpte Regnault gegen dreifsig Mal das Gas heraus und füllte es dann wieder langsam mit frischem Gase. Ungefähr eine halbe Stunde nach der letzten Füllung wurde die Verbindungsröhre bei D entfernt und die Öffnung D der Röhre ACD zugeschmolzen; in diesem Moment wurde der barometrische Druck H und die ihm entsprechende Temperatur t der Dämpfe siedenden Wassers notiert. Darauf wurde der

Apparat aus dem Erwärmungsgefäfs herausgenommen, umgedreht, mit dem Ende CD in Quecksilber (Fig. 57) getaucht und mit Hülfe des Rahmens $MNQQ'$, des Tellers EE' und der Schraube V befestigt. Das Ende D der zugeschmolzenen Röhre wurde unterhalb des Quecksilbers abgebrochen und das Reservoir AB mit schmelzendem Eis oder Schnee auf dem Teller EE' umgeben; das Gas kühlte sich ab und das Quecksilber stieg. Nach Verlauf einer Stunde wurde die Öffnung D mittels des kleinen Löffels K, welcher Wachs enthielt und an mn befestigt war, geschlossen und der barometrische Druck H' notiert. Darauf wurde das Eis entfernt und mit dem Kathetometer die Höhe h der Quecksilbersäule im Apparate gemessen. Hierzu diente der Stab t,


Fig. 57.




Fig. 58.

dessen untere Spitze mit der Quecksilberoberfläche in Berührung gebracht wurde. Die Länge des Stabes war bekannt, so dafs man nur den vertikalen Abstand der oberen Spitze von der Oberfläche des Quecksilbers in AB zu messen hatte. Der Druck, unter dem sich das Gas bei 0^0 befand, ist also $= H' - h$, der sich von H wesentlich unterschied. Weiterhin wurde der Apparat mit dem in denselben gelangten Quecksilber gewogen; das Gewicht des Quecksilbers bezeichnen wir mit P'; schliefslich wurde der Ausdehnungskoeffizient γ des Glases in bekannter Weise bestimmt, wobei auch das Gewicht P des Quecksilbers, welches den ganzen Apparat bei 0^0 erfüllte, bestimmt werden mufste. Es sei δ die Dichte des Quecksilbers bei 0^0. Wir haben zuerst das Gas bei

dem Volumen $\frac{P}{\delta}(1+\gamma t)\ldots$ dem Drucke $H\ldots$ der Temperatur t^0,

weiterhin aber dasselbe Gas bei

dem Volumen $\frac{P-P'}{\delta}\cdots$ dem Drucke $H'-h\cdots$ der Temperatu

Bezeichnen wir in diesem Falle den Ausdehnungskoeffizienten α', so erhalten wir

$$\frac{P\,(1+\gamma t)}{\delta\,(1+\alpha' t)}\,H=\frac{P-P'}{\delta}\,(H'-h),$$

oder

$$1+\alpha' t=\frac{P\,(1+\gamma t)\,H}{(P-P')\,(H'-h)}\;.\;.\;.\;.\;.$$

woraus sich α' ergiebt.

Die Methode I, B unterschied sich von der vorhergehendei durch, dafs die Volumen des Gases bei 0^0 und t^0 wenig voneina differierten. Dieses wurde dadurch erreicht, dafs eine längere I genommen wurde, so dafs das Quecksilber beim Steigen nicht in kegelförmige Reservoir gelangte. In Fig. 58 ist der abgeän Apparat abgebildet. Die Röhre hatte in der Mitte einen erweit Teil, in dem sich das obere Niveau der Quecksilbersäule befand einer Änderung der Länge der Säule h mufste eine Korrektion fü kapillare Depression eingeführt werden. Die Formel ist dieselbe (86), sie giebt aber einen Wert, den man gleich α_p annehmen l

Die Methode II, A bildet eine Vervollkommnung der zw Methode von Rudberg. Der Apparat entspricht dem auf S. 2 schriebenen und in Fig. 1 abgebildeten Gasthermometer. Dies Manipulationen, welche dort beschrieben wurden, führen zu Formel (9), in welcher jedoch statt x die uns bekannte Temperat der Dämpfe des im Reservoir M siedenden Wassers einzusetzer Wir erhalten auf diese Weise die Formel

$$\left(V+v\,\frac{1+\gamma_1 t}{1+\alpha_p t}\right)H=\left(V\,\frac{1+\gamma T}{1+\alpha_p T}+v\,\frac{1+\gamma_1 t_1}{1+\alpha_p t_1}\right)H_1\;.\;\;.$$

(über die Bedeutung der Buchstaben vergl. S. 23 u. 24). Führen wie auf S. 24 die Gröfse

$$\sigma=\frac{v}{V}\left(H_1\,\frac{1+\gamma_1 t_1}{1+\alpha_p t_1}-H\,\frac{1+\gamma_1 t}{1+\alpha_p t}\right)$$

ein, so erhalten wir, entsprechend der Formel (10) auf S. 24, man $x=T$ setzt,

$$\alpha_p=\frac{H_1\,(1+\gamma T)-H+\sigma}{(H-\sigma)\,T}\;.\;.\;.\;.\;.$$

Die Gröfse α_p ist in σ selbst enthalten: da aber die Gröfse σ ist, so genügt es bei der Berechnung derselben $\alpha_p=0{,}00367$ zunehmen und dann auf Grund von (88) den genaueren Wert d Koeffizienten zu berechnen.

Die Methode II, B unterschied sich von der vorhergehenden nur durch die Anwendung eines anders konstruierten Manometers.

Die Methode III ergiebt den Ausdehnungskoeffizienten α_v, da sich das Gas bei konstantem oder fast völlig konstantem Drucke ausdehnt. Der Apparat, den Regnault benutzte, wich von dem auf S. 22 beschriebenen, und in Fig. 1 abgebildeten darin ab, dafs das Manometer anders konstruiert war. Die Röhre p (Fig. 59) verbindet das Reservoir mit dem Manometer, das in Wasser getaucht ist; das Wasser wird beständig mittels der Rührvorrichtung OO' durchgerührt und die Temperatur desselben mit einem Thermometer gemessen. Der linke Schenkel des Manometers hat eine Erweiterung, die mit einer Teilung versehen und sorgfältig kalibriert ist. An den unteren Enden der beiden Schenkel des Manometers befinden sich die Hähne r und r'; der Querschnitt des letzteren ist in B' besonders dargestellt. Derselbe ermöglicht, je nach seiner Stellung, entweder nur beide Schenkel unter sich zu verbinden (Seitenkanal oben), beide Schenkel auf einmal zu öffnen (Kanal rechts), oder nur den linken Schenkel (links) oder nur den rechten (unten) zu öffnen. Wenn das Reservoir in schmelzendes Eis gebracht ist, wird das Quecksilber im linken Schenkel bis zum Striche $\alpha\alpha$ gehoben; es wird eine solche Menge Gas genommen, dafs sich der Druck des Gases von dem atmosphärischen Drucke wenig unterscheidet und infolge dessen das Quecksilber in beiden Schenkeln sich auf fast gleichem Niveau befindet. Bezeichnen wir das Volumen des Reservoirs mit V und das Volumen der Verbindungsröhre bis zum Striche $\alpha\alpha$ mit v und zwar für beide bei 0°; ferner mit γ den Ausdehnungskoeffizienten des Glases des Reservoirs und der Röhre, mit H den Druck des Gases bei 0°, der sich vom barometrischen wenig unterscheidet, da die Quecksilberniveaus in beiden Schenkeln fast gleich hoch sind; mit t bezeichnen wir die Temperatur des Teiles der Röhre über dem Striche $\alpha\alpha$. Das Volumen des Gases besteht aus V_0 bei 0° und $v(1+\gamma t)$ bei t^0. Würde sich das gesamte Gas bei 0° befinden, so würde es das Volumen

$$V_0 + \frac{v\,(1+\gamma t)}{1+\alpha_v t} \text{ bei dem Drucke } H$$

besitzen.

Fig. 59.

Unter Erwärmung des Reservoirs in Dämpfen siedenden Wasser bis zu einer gewissen Temperatur T läfst man das Gas sich frei ausdehnen, indem man das Quecksilber aus beiden Schenkeln des Manometers in der Weise herausfliefsen läfst, dafs die Niveaus desselben möglichst gleich bleiben. Indem sich das Gas ausdehnt, gelangt es in den linken Schenkel des

Manometers und erfüllt ihn schliefslich bis zu einem gewissen Striche β, in dessen Höhe sich das Quecksilber ungefähr auch im rechten Schenkel befinden wird. Es sei v' das Volumen der Verbindungsröhre und des linken Schenkels des Manometers bis zu dem Striche β bei 0°, H' der Druck, unter dem sich das Gas befindet, der sich vom atmophärischen und folglich auch von H wenig unterscheidet. Das Volumen des Gases besteht beim zweiten Teile des Versuches aus $V_0\,(1+\gamma T)$ bei T^0 und $v'\,(1+\gamma t_1)$ bei der Temperatur t_1; wäre die Temperatur des Gases gleich 0°, so würde dasselbe das Volumen

$$V_0 \frac{1+\gamma T}{1+\alpha_v T} + v' \frac{1+\gamma t_1}{1+\alpha_v t_1} \text{ bei dem Drucke } H'$$

besitzen. Nach dem Boyleschen Gesetze ist

$$\left(V_0 + v\frac{1+\gamma t}{1+\alpha_v t}\right) H = \left(V_0 \frac{1+\gamma T}{1+\alpha_v T} + v' \frac{1+\gamma t_1}{1+\alpha_v t_1}\right) H',$$

wonach

$$1 + \alpha_v T = \frac{H'\,(1+\gamma T)}{H\left[1 + \frac{v\,(1+\gamma t)}{V\,(1+\alpha_v t)}\right] - H' \frac{v'\,(1+\gamma t_1)}{V\,(1+\alpha_v t_1)}} \quad \ldots \quad (89)$$

Auch hier kann man rechts für α_v zunächst einen Näherungswert, z. B. $\alpha_v = 0{,}003\,67$, einsetzen und α_v berechnen, weiterhin dann den genaueren Wert substituieren und die Berechnung wiederholen.

Die von Regnault nach den erwähnten Methoden ausgeführten fünf Versuchsserien ergaben für Luft folgende Resultate:

Luft.

Methode I, A	$\alpha' = 0{,}003\,662\,3$	.....	v und p ändern sich.
Methode I, B	$\alpha_p = 0{,}003\,663\,3$	.....	v ist fast konstant.
Methode II, A	$\alpha_p = 0{,}003\,667\,9$	.....	v ist konstant.
Methode II, B	$\alpha_p = 0{,}003\,665\,0$	.....	v ist konstant.
Methode III,	$\alpha_v = 0{,}003\,670\,6$	.....	p ist konstant.

Nimmt man das Mittel aus den drei Werten von α_p und stellt es mit der lezten Zahl zusammen, so erhält man

$$\left.\begin{aligned}\alpha_p &= 0{,}003\,665\,3\\ \alpha_v &= 0{,}003\,670\,6\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (90)$$

Regnault hat aufser Luft noch eine Reihe anderer Gase untersucht und erhielt folgende Werte für α_p und α_v:

Untersuchtes Gas	Thermischer Druckkoeffizient (v = Konst.) α_p	Koeffizient der Wärmeausdehnung (p = Konst.) α_v
Stickstoff	0,003 668 2	—
Wasserstoff	3 667 8	0,003 661 3
Kohlenoxyd	3 666 7	3 668 8
Kohlensäure	3 689 6	3 709 9
Cyan	3 682 1	3 876 7
Stickstoffoxydul	3 676 3	3 719 5
Schweflige Säure	3 669 6	3 902 8
Chorwasserstoff	3 681 2	—
Luft.	3 665 3	3 670 6

Da die Gröfse α_v nach Regnault fast gar nicht direkt gemessen wurde, wollen wir hier gleich bemerken, dafs eine äufserst genaue Bestimmung dieser Gröfse für H_2, N_2 (unrein) und CO_2 zwischen 0° und der früher erwähnten Umwandlungstemperatur 32,383° des Natriumsulfats von Richards und Mark (1903) ausgeführt wurde. Sie fanden bei den Drucken p

	H_2	N_2 (unrein)	CO_2
p	743	745	738 mm
α_v	0,003 659	0,003 660	0,003 727

Wir gehen nun zur näheren Betrachtung der für α_p erhaltenen Resultate über.

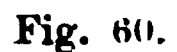




Fig. 60.

Dafs der Koeffizient α_p bei verschiedenen Gasen nicht der gleiche ist, hat Regnault durch folgendes anschauliche Experiment bewiesen. Die drei Röhren h, h' und t (Fig. 60) sind unten miteinander verbunden. In B und B' setzen sich die Röhren in horizontaler Richtung fort (nicht abgebildet), und führen zu zwei Reservoiren von gleichem Rauminhalt, die verschiedene Gase in solcher Menge enthalten, dafs das Quecksilber in hB und $h'B'$ die gleiche Höhe OO' erreicht, wenn sich beide Reservoire bei 0° befinden. Erwärmt man beide Reservoire und giefst in t soviel Quecksilber hinzu, dafs das Quecksilber in hB wieder das Niveau 0 erreicht, so wird das Quecksilber in $h'B'$ höher oder niedriger als dieses Niveau stehen. In der Zeichnung ist der Fall dargestellt, dafs sich rechts Luft, links Kohlensäure befindet; letztere dehnt sich stärker aus als die erste.

Regnaults Zahlen zeigen, dafs für Wasserstoff $\alpha_p > \alpha_v$, während für alle anderen Gase $\alpha_v > \alpha_p$ ist. Im vorhergehenden Paragraphen

haben wir gesehen (S. 150, I und II), dafs ein solches Verhalten auf Grund der Formel von van der Waals auch zu erwarten ist. Damit wird zugleich bestätigt, dafs man für Wasserstoff die Konstante a in dieser Formel vernachlässigen kann.

Jolly fand folgende Werte für α_p, indem er den in Fig. 2 und 3 (S. 25) abgebildeten Apparat benutzte:

	α_p		α_p
Wasserstoff . . .	0,003 656 2	Sauerstoff . . .	0,003 674 3
Stickstoff	3 667 7	Kohlensäure . .	3 706 0
Luft	3 669 5	Stickoxydul . . .	3 706 7

Chappuis hat mit Hülfe des auf S. 27 (Fig. 6 und 7) beschriebenen Apparates H, N und CO_2 untersucht und fand:

	α_p
Wasserstoff	0,003 662 54
Stickstoff	3 674 66
CO_2	3 724 77

W. Hoffmann fand (1898) für die Differenz $\alpha_v - \alpha_p$ für Luft den Mittelwert

$$\alpha_v - \alpha_p = 0{,}000\,005\,89.$$

D. J. Mendelejeff hat gezeigt, dafs die von Magnus, Regnault und Jolly für Luft gefundenen Werte α_p einander sehr nahe kommen, wenn man die Schwerekorrektion für die geographische Breite des Beobachtungsortes und noch eine gewisse andere kleine Korrektion anbringt. Es ergeben sich dann folgende Zahlen:

	Unkorrigiert (α_p für Luft)	Korrigiert (α_p für Luft)
Magnus	0,003 667 8	0,003 670 0
Regnault	3 665 0	3 669 4
Jolly	3 669 6	3 670 2

Recknagel fand für Luft $\alpha_p = 0{,}003\,668\,2$, indem er den Apparat von Jolly in etwas abgeänderter Form benutzte.

Mittels der Formel (71) S. 147:

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right) \alpha$$

läfst sich der Koeffizient α für die idealen Gase berechnen. Nehmen wir z. B. den Wert α_p für Stickstoff; das Mittel aus den Werten nach Regnault und Jolly beträgt $\alpha_p = 0{,}003\,668$. Nimmt man das Volumen v_0 eines Kilogrammes des Gases bei 0° und bei einem Druck von 1000 mm als Einheit des Volumens an, so erhält man, gemäfs den Versuchen von Regnault und Amagat (Bd. I) über die Kompressibilität des Stickstoffs, $a = 0{,}003\,03$. Mifst man den Druck in Atmo-

sphären und nimmt man als Einheit des Volumens das Volumen des Gases bei 0° und bei dem Drucke von 760 mm an, so ist $a = 0{,}76 \cdot 0{,}003\,03 = 0{,}0023$. In diesem Falle ist $p_0 = 1$, $v_0 = 1$ und folglich $\alpha_p = (1 + a)\,\alpha$, wonach

$$\alpha = \frac{\alpha_p}{1 + a} = \frac{0{,}003\,668}{1{,}0023} = 0{,}003\,660\,9.$$

Für Wasserstoff mufs $\alpha_p = \alpha$ sein (S. 150, I) und thatsächlich beträgt auch das Mittel aus den Werten von Magnus, Regnault und Jolly 0,003 661. Neuere Untersuchungen haben aber für diese wichtige Gröfse einen etwas anderen Wert ergeben; die Untersuchung von Chappuis haben wir bereits erwähnt. Es fanden:

	α_p für H_2	
Chappuis (1888):	0,003 662 54	bei 0° Anfangsdruck 1000 mm
Kammerlingh Onnes (1901):	0,003 662 7	„ „ „ 1000 mm
Travers und Jaquerod (1903):	0,003 662 55	„ „ „ 700 mm
Travers und Jaquerod (1903):	0,003 662 7	„ „ „ 500 mm

Für Helium fanden:

Travers und Jaquerod (1903):	0,003 662 55	„ „ „ 700 mm

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung zwischen den Resultaten von Chappuis und von Travers und Jaquerod für Wasserstoff; ebenso die Identität der von den letzteren Forschern für Wasserstoff und Helium gefundenen Zahlen. Travers und Jaquerod glauben, dafs dieselbe Zahl für jeden Anfangsdruck (bei 0°) gilt, der kleiner ist als 1000 mm.

Betrachten wir nun die Resultate der experimentellen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Gröfsen α_p und α_v von dem Drucke und der Temperatur. Theoretische Vorhersagungen auf Grund der Formeln von van der Waals und Clausius sind S. 150, I und II gegeben worden.

A. Abhängigkeit von α_p und α_v vom Drucke p. Regnault hat die Abhängigkeit von α_p vom Anfangsdruck p_0 bei 0° untersucht. Wir lassen hier einige von seinen Zahlen für Luft und CO_2 folgen:

Luft.

Anfangsdruck p_0 bei 0°	100 α_p	Anfangsdruck p_0 bei 0°	100 α_p
109,72 mm	0,364 82	760,00 mm	0,366 50
174,36 „	0,365 13	1678,40 „	0,367 60
266,07 „	0,365 42	2144,14 „	0,368 94
374,67 „	0,365 87	3655,56 „	0,370 91

Kohlensäure.

Anfangsdruck p_0 bei 0°	100 α_p
758,47 mm	0,368 56
901,09 „	0,369 43
1742,73 „	0,375 23
3589,07 „	0,385 98

Die Zahlen für Luft bei geringem Drucke sind wenig wahrscheinlich; jedenfalls zeigen aber diese Versuche, dafs α_p mit dem Drucke p wächst, was mit der Formel (71) S. 147 und dem auf S. 150 gefundenen Resultate II übereinstimmt.

Melander hat α_p für Luft, CO_2 und H_2 bei geringerem Drucke als dem atmosphärischen untersucht. Er fand, dafs die Gröfse α_p für Luft und CO_2 mit dem Drucke p abnimmt, aber nach Erreichung eines Minimalwertes (für Luft bei 170 mm, für CO_2 bei 56 mm) bei weiterer Abnahme des Druckes wieder zu wachsen beginnt. Für H_2 erhielt Melander ein beständiges Anwachsen von α_p bei einer Abnahme des Druckes vom atmosphärischen bis zu 9,3 mm. Diese Resultate bedürfen einer weiteren Prüfung; sie widersprechen unseren theoretischen Folgerungen ($\alpha_p = Const.$ für H_2 und α_p nimmt mit dem Drucke p für die übrigen Gase ab). Möglicherweise machte sich bei den Versuchen von Melander der Einflufs der Gasschicht geltend, die an der Wandung des Reservoirs haftet (Bd. I) und allmählich bei schwachen Drucken frei wird. Auf den Einflufs dieser Schicht hat Chappuis hingewiesen. Kaiser machte auf den Einflufs von Staub bei den Versuchen zur Bestimmung der Gröfse α_p und α_v aufmerksam: jedes Stäubchen ist von einer Schicht verdichteten Gases umgeben, welches bei der Erwärmung frei wird.

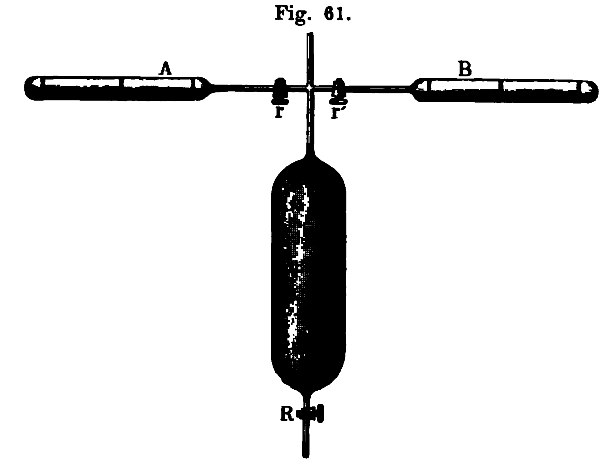
Regnault hat auch die Abhängigkeit von α_v vom Druck untersucht. Die ersten Versuche bei geringen Drucken ergaben für Wasserstoff ein fast konstantes α_v; für Luft, CO_2 und SO_2 erwies es sich, dafs α_v mit zunehmendem Drucke wächst:

CO_2		SO_2	
p	α_v	p	α_v
760 mm	0,003 709 9	760 mm	0,003 709 9
2520 mm	0,003 845 5	987 mm	0,003 980 4

Für die Bestimmungen von α_v bei höheren Drucken wandte Regnault eine besondere Methode an. Zwei Messinggefäfse A und B (Fig. 61), deren Volumen bei 0° $= V_1$ und V_2 sind, stehen mit dem Reservoire V, welches komprimiertes Gas enthält, in Verbindung. Das Gefäfs A wird in schmelzendes Eis, das Gefäfs B in Dämpfe siedenden

Wassers gebracht. Nach einiger Zeit werden die Hähne r und r' geschlossen, die Gefäfse A und B abgeschraubt und gewogen. Das Gewicht der leeren Gefäfse ist bekannt, folglich erhält man das Gewicht P_1 und P_2 des in A bei 0^0 und in B bei t^0 (etwa 100^0) enthaltenen Gases; den Druck in A und B bezeichnen wir mit p; es sei ferner γ

Fig. 61.



der Ausdehnungskoeffizient des Messings und δ das Gewicht eines Kubikcentimeter Gases bei 0^0 und 760 mm. Dann ist

$$P_1 = V_1 \delta \frac{p}{760},$$

$$P_2 = V_2 \delta \frac{p}{760} \cdot \frac{1 + \gamma t}{1 + \alpha_v t},$$

wonach

$$\alpha_v = \left[\frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} (1 + \gamma t) - 1\right] \frac{1}{t}.$$

Der aus der ersten Gleichung erhaltene Druck p ist entsprechend der Abweichung des Gases vom Boyleschen Gesetze zu korrigieren.

Auf diese Weise fand Regnault:

Luft		Kohlensäure	
Druck p	α_v	Druck p	α_v
3 844,3 mm	0,003 724 2	4 167,7 mm	0,003 995 6
6 505,3 „	3 768 8	4 333,9 „	4 006 1
10 335,4 „	3 782 5	7 115,6 „	4 226 9
10 879,7 „	3 798 4	8 545,5 „	4 406 4
12 833,2 „	3 797 9	8 784,8 „	4 408 1
14 248,5 „	3 842 2	12 271,4 „	4 857 7

Auch diese Zahlen bestätigen vollauf, dafs α_v mit p wächst, so lange p nicht sehr grofs ist, wie dies die Theorie verlangt (S. 150).

Wir gehen nun zu den bemerkenswerten Arbeiten von Andrews und Amagat über, welche die Gröfsen α_p und α_v bis zu sehr hohen Drucken untersucht haben. Andrews bestimmte α_p und α_v für Kohlensäure. Wir geben hier zunächst die Werte von α_p für verschiedene Anfangsdrucke p und verschiedene Erwärmungen von 0° bis t^0:

p_0 Atmosph.	$t = 6{,}5^0$		$t = 64^0$		$t = 100^0$	
	α_p	a	α_p	a	α_p	a
16,42	—	—	0,004 754	0,010 18	0,004 700	0,009 65
21,48	0,005 37	0,011 04	0,005 237	0,010 19	0,005 138	0,009 55
25,87	0,005 88	0,010 80	0,005 728	0,010 07	0,005 610	0,009 50
30,37	—	—	0,006 357	0,009 96	0,006 177	0,009 30
33,53	0,007 34	0,011 11	0,006 973	0,010 00	0,006 741	0,009 31

Die Gröfsen a sind nach der Formel (71), in der $\alpha = 0{,}003\,66$ angenommen ist, berechnet.

Für höhere Drucke hat Andrews die Druckzunahme bei einer Erwärmung von $t_1 = 64^0$ bis $t_2 = 100^0$ bestimmt (bei 0° würde das Gas flüssig werden); er benutzte daher die Formel (79) S. 151 und bestimmte die Gröfse α'_p, d. h. den mittleren Wert des Koeffizienten zwischen 64° und 100°, bezogen auf den Druck bei 64°.

p_1	α'_p	a	p_1	α'_p	a
21,42	0,003 526	0,009 99	48,40	0,004 367	0,009 16
28,65	3 718	9 56	67,65	5 392	9 21
35,29	3 956	9 68	94,27	7 029	7 83
42,74	4 166	9 18			

Die Gröfsen a sind nach der Formel (80) S. 151 berechnet.

Sämtliche Zahlen bestätigen, dafs α_p mit p wächst.

Nachstehend geben wir die Werte des Koeffizienten α_v für CO_2 nach den Beobachtungen von Andrews für verschiedene Drucke p (in Atmosph.) und verschiedene Erwärmungen von 0° bis t^0.

p	$t = 7{,}5^0$	$t = 64^0$	$t = 100^0$
12,01	0,004 620	—	—
16,22	5 200	—	—
17,09	—	0,005 136	0,004 994
20,10	6 070	5 533	5 324
24,81	7 000	6 204	5 922
27,69	7 820	6 737	6 369
31,06	8 950	7 429	6 968
34,39	10 970	8 450	7 762

Für hohe Drucke bestimmte Andrews die Gröfse α'_v nach der Formel (79) S. 151, und zwar ebenfalls in den Grenzen zwischen $t_1 = 64^0$ und $t_2 = 100^0$, d. h. die mittleren Werte zwischen diesen Temperaturen, bezogen auf das Volumen bei 64^0. Er erhielt folgende Zahlen:

p	α'_v	p	α'_v	p	α'_v
17,09	0,003 572	31,60	0,004 187	64,96	0,006 512
20.10	3 657	34,49	4 266	81,11	8 033
22,26	3 808	40,54	4 596	106,9	13 150
24,81	3 892	46,54	4 946	145,5	18 220
27,69	4 008	54,33	5 535	223,0	8 402

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dafs die Gröfsen α_v mit dem Drucke p wachsen; die letzte Zahl zeigt aber, dafs α_v bei sehr hohem Drucke wieder abzunehmen beginnt. Aus dem Vergleiche der Werte α_v und α_p bei gleichen p und t geht hervor, dafs stets $\alpha_v > \alpha_p$ ist. Alles dieses stimmt mit unseren Folgerungen aus der van der Waalschen Formel (S. 150, II) völlig überein.

Amagat untersuchte die Abhängigkeit der Gröfse α_p für Luft, O, N, H, CO_2 und Äthylen vom Drucke p. Für Wasserstoff ist α_p konstant bis zu $p = 700$ Atmosphären; weiterhin nimmt α_p bis zu einem Drucke von 1800 Atmosphären langsam ab und bleibt dann wiederum konstant bis zu $p = 2800$ Atmosphären. Für O, N, CO_2 und Äthylen wächst α_p mit p bis zu einem gewissen Maximum, worauf dann α_p bei weiterer Zunahme von p abzunehmen beginnt. Diese Abnahme findet ihre Erklärung darin, dafs das Produkt $p_0 v_0$ im Nenner des Ausdruckes (71) bei einem gewissen hohen Drucke ein Minimum erreicht. Das Maximum von α_p tritt für CO_2 bei 155 Atmosphären, für Stickstoff bei 400 Atmosphären und für Sauerstoff bei etwa 600 Atmosphären ein.

Amagat bestimmte ferner für dieselben Gase die Gröfse α_v. Für Wasserstoff nimmt α_v mit zunehmendem Drucke ununterbrochen ab und beträgt 0,002 18 bei 1000 Atmosphären zwischen 0° und 100°. Für die übrigen Gase ergiebt sich zuerst eine Zunahme mit p, darauf aber wieder eine Abnahme. So z. B. erreicht die Gröfse α'_v für CO_2 zwischen 40° und 50° (bezogen auf das Volumen bei 40°) den grofsen Wert 0,075 66 bei $p_{40} = 90$ Atmosphären, und nimmt bis 0,001 91 ab bei $p_{40} = 1000$ Atmosphären. Diese Resultate stimmen ebenfalls mit unseren theoretischen Folgerungen auf S. 150 völlig überein.

B. Abhängigkeit von α_p und α_v von der Temperatur t. Die Versuche von Regnault führten zu dem Resultate, dafs α_p für Luft und für CO_2 von der Temperatur nicht abhängt. Für SO_2 fand er, dafs α_p bei steigender Temperatur kleiner wird, während nach der Formel von van der Waals α_p von t unabhängig sein sollte (S. 150). Van der Waals glaubt dieses Resultat dadurch erklären zu können, dafs das der Reservoirwandung anhaftende Gas bei Erwärmung frei wird. Indes haben die Versuche von Andrews mit CO_2 gezeigt, dafs α_p bei steigender Temperatur zweifellos kleiner wird. So ist z. B.

zwischen 0° und 6,5°	. . . .	$\alpha_p = 0{,}005\,37$
„ 0° „ 64°	. . . .	$= 0{,}005\,24$
„ 64° „ 100°	. . . .	$= 0{,}004\,97$

Dieses Resultat widerspricht der Formel von van der Waals, stimmt aber, wie wir auf S. 152 sahen, mit der Formel von Clausius überein, welcher fand, dafs die Versuche von Andrews für CO_2 folgende Werte der Konstanten in seiner Formel (81) ergeben:

$R = 0{,}003\,688, \quad b = 0{,}000\,843, \quad d = 2{,}0935 \quad c = 0{,}000\,977,$

dafs also die Zustandsgleichung für Kohlensäure die Form

$$p = \frac{0{,}003\,688\,T}{v - 0{,}000\,843} - \frac{2{,}0935}{T\,(v + 0{,}000\,977)^2}$$

hat. Chappuis fand ebenfalls, dafs α_p für N und CO_2 bei steigender Temperatur kleiner wird:

	N	CO_2
zwischen 0° und 20°	0,003 676 41	0,003 732 75
„ 0° „ 40°	5 67	30 29
„ 0° „ 100°	4 66	24 77

Diese Zahlen stimmen auch mit der Formel von Clausius (84) S. 152 überein. Die Versuche von Andrews (S. 164) zeigen, dafs α_v bei steigender Temperatur kleiner wird, was wiederum mit unseren Resultaten auf S. 150 übereinstimmt. Zu demselben Resultate führen die Versuche von Amagat mit CO_2 und SO_2 bei einem Druck von einer Atmosphäre; sie ergeben für α_v

	SO_2		CO_2
Von 10° bis 60° . .	0,003 904	Von 0° bis 50° . .	0,003 714
„ 10° „ 150° . .	3 832	„ 0° „ 150° . .	3 706
„ 10° „ 250° . .	3 798	„ 0° „ 250° . .	3 703

Witkowski hat für Luft die Gröfse α_v bis zu einer sehr niedrigen Temperatur (— 145°) und bei verschiedenen Drucken untersucht. Es ergab sich, dafs, gemäfs dem Vorhergehenden, α_v auch bei niedrigen Temperaturen mit abnehmender Temperatur wächst. Wir lassen hier einige von den Zahlen folgen, die Witkowski für $\alpha_v \cdot 10^5$ gegeben hat:

p Atm.	100°	16°	— 35,0°	— 78,5°	—103,5°	— 130°	— 140°	— 145°
15	379	382	—	—	—	—	420	427
25	388	392	—	411	422	443	463	479
30	392	398	—	420	434	462	492	519 (p = 29)
40	402	408	—	438	461	508	632	—
50	410	419	430	457	487	569	—	—
80	431	446	467	512	557	607	—	—
100	441	458	489	537	579	—	—	—
120	449	465	501	550	577	—	—	—
130	—	468	—	551	571	—	—	—

Baly und Ramsay fanden, dafs α_v für H_2 bei Verminderung des Druckes abnimmt, während es für O_2 wächst; bei einem Druck von 1,4 mm ist für Sauerstoff $\alpha_v = 1/_{233}$ und scheint unterhalb 0,7 mm noch weiter zu wachsen. Für N_2 ist $\alpha_v = 1/_{304}$ zwischen 5 und 1 mm Druck, also kleiner, als der normale Wert $1/_{273}$.

Jaquerod und Perrot (1904) fanden, dafs zwischen 0° und 1000° der Mittelwert von α_p bei N_2, O_2 und CO_2 den gleichen Wert besitzt. Zwischen 0° und 100° ist bei CO_2 der Wert von α_p etwas gröfser. als zwischen 0° und 1000°.

Litteratur.

Zu § 2.

Lavoisier et Laplace: s. Biot, Traité de physique **1**, 151, Paris 1816; Schweiggers Journ. **25**, 355, 1819.
Roy: Phil. Trans. 1875; französ. Übersetz. Prony, Paris 1787 (Verl. Didot).
Glatzel: Pogg. Ann. **160**, 497, 1877.
Vandevyver: Journ. de physique (3) **7**, 408, 1898.
Borda: s. Biot, Traité de phys. **1**, 164, Paris 1816.
De Luc: Phil. Trans. **88**; Journ de Phys. de Delamétherie **18**, 363.
Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. (2) **2**, 254, 1816; **7**, 113, 1818; Gilb. Ann. **58**, 254, 1818.
Matthiesen: Phil. Trans. **1**, 231, 1866; Phil. Mag. (4) **31**, 149, 1866; **32**, 472, 1866; Pogg. Ann. **128**, 512, 1866; **130**, 50, 1867.

Kopp: Lieb. Ann. **81**, 1, 1852; Phil. Mag. (4) **3**, 268, 1852; Ann. chim. et phys. (3) **54**, 338, 1858.
Fizeau: Ann. chim. et phys. (4) **2**, 143, 1864; **8**, 335, 1866; Pogg. Ann. **123** 515, 1864; **128**, 571, 1866.
Benoit: Trav. et Mém. d. Bur. des Poids et Mesures **1**, 1881; **6**, 3, 1888 Journ. de phys. (2) **8**, 253, 1889.
Pulfrich: Instr. **13**, 365, 1893; **18**, 261, 1898.
Tutton: Proc. R. Soc. **63**, 208, 1898; Zeitschr. f. Krystallogr. **30**, 529, 189 ;
Weidmann: W. A. **38**, 474, 1889.
Reimerdes: Ausdehnung des Quarzes, Diss. Jena, 1896.
Morley and Rogers: Phys. Rev. **4**, 1, 106, 1896.

Zu § 3.

Hallström: Gilb. Ann. **36**, 60, 1810.
Matthiesen: s. § 2.
Lémeray: Compt. rend. **131**, 1291, 1900.
Le Chatellier: Compt. rend. **108**, 1096, 1889; **128**, 1444, 1899; **129**, 331, 189
Glatzel: s. § 2.
Holborn und Day: Berl. Ber. 1900, S. 1009; D. A. **4**, 104, 1901; Sill. Jour (4) **11**, 374, 1901.
Dahlander: Pogg. Ann. **140**, 672, 1868.
Bjerken: W. A. **43**, 817, 1891.
Lebedeff: Journ. der russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **13**, 246, 1881.
M. Cantone und G. Contino: Rend. R. Inst. Lomb. di sc. e lett. (2) **3** 215, 1900.
Schumacher, Pohrt und Moritz: Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. **4**, 2 1850.
Dewar: Proc. R. Soc. **70**, 237, 1902.
Plücker und Geifsler: Pogg. Ann. **86**, 238, 1852.
Regnault: Ann. chim. et phys. (3) **4**, 1842; Mém. de l'Acad. **21**, 205, 18-
Winkelmann und Schott: W. A. **51**, 736, 1894.
Matthiesen (Legierungen): Pogg. Ann. **130**, 50, 1867.
Stadthagen: Mechan. Ztg. 1901, S. 21.
Svedelius: Kritische Längen und Temperaturänderungen des Eisens, Ups 1896; Phil. Mag. (5) **46**, 173, 1898.
Guillaume: Compt. rend. **124**, 176, 752, 1897; **125**, 235, 1897; **136**, 303, 3 1903; Arch. Scienc. phys. (4) **15**, 253, 403, 1903; Journ. de physique **7**, 264, 1898.
Rodwell: Proc. R. Soc. **25**, 280, 1877; **31**, 291, 1881; **32**, 540, 1881; 143, 1882.
Fizeau: Compt. rend. **64**, 314, 771, 1867; Pogg. Ann. **132**, 292, 1867.
Thiesen und Scheel: Instr. **12**, 293, 1892.
Holborn und Henning: D. A. **10**, 446, 1903.
P. Chappuis: Verh. Naturf. Ges. Basel **16**, 173, 1903.
Scheel: D. A. **9**, 837, 853, 1902; Wiss. Abhandl. d. phys.-techn. Reichsan **4**, Heft 1, S. 35, 1903.

Zu § 4.

Mitscherlich: Pogg. Ann. **1**, 125, 1824; **10**, 137, 1827; **41**, 213, 448, 183 Ann. chim. et phys. (2) **25**, 108, 1824; **32**, 111, 1826.
Pfaff: Pogg. Ann. **104**, 171, 1858; **107**, 148, 1859.
Fizeau: Compt. rend. **60**, 1161, 1865; **62**, 1101, 1866; **64**, 314, 771, 186 Pogg. Ann. **126**, 611, 1865; **128**, 565, 1866; **132**, 292, 1867.

Benoit: Trav. et Mém. du Bur. int. d. Poids et Mesures **6**, 1, 1888.
Scheel: D. A. **9**, 837, 1902; Instr. **23**, 90, 1902.
Fedoroff: Zeitschr. f. Krystallogr. **28**, 483, 1897.

Zu § 5.

Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. **7**, 127, 1818.
Militzer: Pogg. Ann. **80**, 55, 1850.
Regnault: Rélations des expériences **1**, 271, 1847; Mém. de l'Acad. **21**, 1847.
Bosscha: Pogg. Ann. Ergbd. **5**, 276, 1871.
Wüllner: Pogg. Ann. **153**, 440, 1874.
Mendelejeff: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **7**, 75, 1875; Journ. de phys. **5**, 259, 1876.
Levy: Ausdehnung des Quecksilbers, Diss. Halle, 1881.
Broch: Trav. et Mém. du Bur. des Poids et Mesures **2**, 1883.
Recknagel: Pogg. Ann. **123**, 115, 1864.
Thiesen, Scheel und Sell: Instr. **16**, 49, 1896; Wiss. Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanst. **2**, 73, 1895; **3**, 1, 1900.
Thiesen, Wiss. Abhandl. d. phys.-techn. Reichsanst. **4**, 1, 1904.

Zu § 6.

Hallström: Pogg. Ann. **1**, 129, 1824.
Matthiesen: Pogg. Ann. **128**, 512, 1866.
Rumford: Gilb. Ann. **20**, 369, 1805.
Hope: Ann. chim. et phys. (1) **53**, 272, 1805.
Depretz: Ann. chim. et phys. (2) **62**, 5, 1836; **68**, 296, 1838; **70**, 5, 1839.
Tralles: Gilb. Ann **27**, 263, 1807.
Exner: Wien. Ber. **68**, 463, 1873.
L. Weber: III. Ber. der Kommiss. zur Unters. der deutschen Meere, S. 1; Beibl. **2**, 696, 1878.
Coppet: Ann. chim. et phys. (7) **3**, 246, 1894; **28**, 145, 1903.
Pierre: Ann. chim. et phys. (3) **15**, 325, 1845; s. Frankenheim: Ann. chim. et phys. (3) **37**, 74, 1873; Pogg. Ann. **86**, 451, 1852.
Kopp: Pogg. Ann. **72**, 1, 223, 1847; **92**, 42, 1854.
Weidner: Pogg. Ann. **29**, 300, 1866.
Jolly: Ber. Münch. Akad. 1864, S. 141.
Rosetti: Pogg. Ann. Ergbd. **5**, 273, 1871; Atti del Inst. Veneto (3) **13**, 1868; Ann. chim. et phys. (4) **17**, 370, 1869.
Muncke: s. Gehlers phys. Wörterbuch, Abhandl.: Wärme, Ausdehnung.
Scheel: W. A. **47**, 441, 1892; Instr. **17**, 331, 1897.
Kreitling: Ausdehnung des Wassers, Diss. Berlin, 1892; Beibl. **18**, 58, 1894.

Maximale Dichtigkeit von Lösungen.

Depretz: Ann. chim. et phys. (2) **62**, 5, 1836; **70**, 49, 1839; **73**, 296, 1839.
Karsten: Karstens Archiv f. Mineral. **19**, 1, 1846; **20**, 3, 1846.
Rosetti: s. oben.
Bender: W. A. **22**, 179, 1884; **31**, 872, 1887.
R. Lenz: Mém. de l'Acad. de St.-Petersb. (7) **29**, Nr. 4, 1882.
Rüdorff: Pogg. Ann. **114**, 63, 1861.
Lusanna e Buzzola: Nuovo Cimento (3) **35**, 31, 1894.
Coppet: Ann. chim. et phys. (7) **3**, 268, 1894; Compt. rend. **124**, 533, 1897; **128**, 1561, 1899; **132**, 1218, 1901; Ann. chim. et phys. (7) **28**, 203, 1903.
Pettinelli e Marolli: Riv. Scient.-Indust. **28**, 64, 1896; Beibl. **21**, 182, 1897.
Nort: Maandbl. v. Natuurv. **20**, 79, 1896.

Cinelli: Nuov. Cim. (4) **2** und **3**, 1895 — 1896.
Moretto: Nuov. Cim. (4) **6**, 198, 1897.

Einfluſs des Druckes auf die Temperatur der maximalen Dichtigkeit.

Van der Waals: Kontinuität des gasf. u. flüss. Zust. Leipzig 1881; Beibl. **1**, 511, 1877.
Amagat: Compt. rend. **116**, 779, 946, 1893.
Lusanna: Nuovo Cimento (4) **2**, 233, 1895.

Neue Arbeiten über die Ausdehnung des Wassers.

Thiesen: Rapport de la Confer. gén. des Poids et Mesures, Sept. 1889, p. 111.
Marek: W. A. **44**, 170, 1891.
Scheel: s. oben.
Kreitling: s. oben.
De Lannoy: Compt. rend. **120**, 866, 1895.
Chappuis: Trav. et Mém. d. Bur. des Poids et Mesures **6**, 1888; Arch. Sc. phys. (3) **20**, 1, 1888; W. A. **63**, 202, 1897.
Guglielmo: Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **8**, 2 Sem., p. 271, 310, 1899.
Thiesen, Scheel und Diesselhorst: W. A. **60**, 340, 1897; Instr. **17**, 87, 1897; Abhandl. der phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 1 bis 70, 1900; Instr. **20**, 345, 1900.
Plato, Domke und Harting: Wiss. Abh. d. k. Norm.-Aichungskommission 1900, Heft 2.
Landesen: Schriften d. Naturf.-Ges. in Jurjeff (Dorpat) XI, 1902 (russ.).
Mendelejeff: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **13**, 183, 1891; Phil. Mag. (5) **33**, 99, 1892; Vremennik **2**, 133, 1895; **3**, 133, 1896 (russ.).
Waterston: Phil. Mag. (4) **21**, 401, 1861; **26**, 116, 1863.
Hirn: Ann. chim. et phys. (4) **10**, 32, 1867.

Ausdehnung der Lösungen.

Gerlach: Spec. Gew. der gebräuchl. Salzlösungen. Freiberg 1859.
Marignac: Arch. Sc. phys. (2) **39**, 217, 273, 1870; Liebigs Ann., Suppl. **8**, 370, 1872.
Kremers: Pogg. Ann. **105**, 367, 1858.
R. Lenz: Iswestija St. P. Technolog. Inst. (russ.) 1880 u. 1881, S. 239.
Forch: Ztschr. phys. Chem. **18**, 675, 1895; W. A. **55**, 101, 1895.
De Lannoy: Ztschr. phys. Chem. **18**, 443, 1895.
Baumhauer: Pogg. Ann. **110**, 659, 1860.
Kreitling: Ausdehnung des Wassers u. s. w. Diss. Erlangen, 1892.
Amagat: Ann. chim. et phys. (6) **29**, 559, 1893.

Zu § 7.

Depretz: Ann. chim. et phys. (2) **70**, 1839.
Kopp: Pogg. Ann. **72**, 1, 223, 1847; Lieb. Ann. **93**, 129; **94**, 257; **95**, 307, 1855; **98**, 367, 1856; Ann. chim. et phys. (3) **47**, 412, 1855.
Pierre: Ann. chim. et phys. (3) **15**, 325, 1845; **19**, 193, 1847; **21**, 336, 1847; **30**, 5, 1850; **31**, 118, 1851; **33**, 199, 1851; Liebigs Ann. **56**, 139, 1845; **64**, 159, 1848; **80**, 225, 1851.
Frankenheim: Pogg. Ann. **72**, 422, 1847.
Luginin: Ann. chim. et phys. (4) **11**, 453, 1867; Lieb. Ann., Suppl. **5**, 295, 1867.
Zander: Lieb. Ann. **214**, 138, 1882; **223**, 56, 1884.

Hirn: Ann. chim. et phys. (4) **10**, 32, 1867.
Mendelejeff: Journ. f. Bergwesen 1861 (russ.); Lieb. Ann. **119**, 1, 1861.
Drion: Ann. chim. et phys. (3) **56**, 5, 1859.
Andreeff: Lieb. Ann. **110**, 1, 1859; Ann. chim. et phys. (3) **56**, 317, 1859.
Thilorier: Ann. chim. et phys. (2) **60**, 427, 1835.
Grimaldi: Journ. de Phys. (2) **5**, 29, 1886; Atti dei Lincei (4) Rend. **2**, I, 231, 1885—1886; Atti dell'Acad. Catania (3) **18**, 273, 1885.
Pictet: Arch. Sc. phys. **34**, 362, 1895.
Amagat: Ann. chim. et phys. (6) **29**, 559, 1893.
Mendelejeff: (Gesetz der Ausdehnung von Flüssigkeiten) Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. (russ.) **6**, Abt. f. Chem. S. **1**, 1882, **16**, Abt. f. Phys. S. 292, 474, 1884; Chem. Ber. **17**, 129, 1884; Phil. Mag. (5) **33**, 29, 1892; Ann. chim. et Phys. (6) **2**, 271, 1884.
Konowaloff: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **18**, Abt. f. Chem. S. 395, 1886.
Luther: Ztschr. phys. Chem. **12**, 524, 1893.
D. Berthelot: Compt. rend. **128**, 606, 1899.
Wüllner: Pogg. Ann. **133**, 1, 1868.
Avenarius: Bull. de l'Acad. de St.-Petersb. **10**, 697, 1877; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **16**, 242, 400, 1884.
Shuk. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **13**, 239, 1881; **16**, 304, 1884; **17**, 13, 1885.
Mallet et Friederich: Arch. Sc. phys. (4) **15**, 50, 1902.
Heilborn: Ztschr. phys. Chem. **7**, 367, 1891.
Rankine: Edinb. New. Phil. Journ. October 1849; Scient. Papers p. 13.

Zu § 8.

Van der Waals: Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.
Leduc: Ann. chim. et phys. (15) **7**, 95, 1898.
Clausius: W. A. **9**, 337, 1880; **14**, 279, 692, 1881.
Sarrau: Compt. rend. **101**, 1145, 1885.

Zu § 9.

Gay-Lussac: Ann. chim. et phys. (1) **43**, 137, 1802 (an X); Gilb. Ann. **12**, 1802; s. Biot, Traité de physique **1**, 182, 1816.
Flaugergues: s. Gehlers phys. Wörterbuch **1**, 625, 1825.
Dalton: Mem. of the Manchester Phil. Soc. **5**, 3, 599.
Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. (2) **2**, 240, 1816; **7**, 117, 1818.
Rudberg: Pogg. Ann. **41**, 271, 1837; **44**, 119, 1838.
Magnus: Pogg. Ann. **55**, 1, 1842.
Regnault: Mém. de l'Acad. **21**, 1, 1847; Ann. chim. et phys. (3) **4**, 5, 1842; **5**, 52, 1842; Pogg. Ann. **55**, 141, 391, 557, 1842; **57**, 115, 1842.
Jolly: Pogg. Ann., Jubelbd. S. 82, 1874.
Richards und Mark: Ztschr. phys. Chem. **43**, 475, 1903; Proc. Amer. Ass. **38**, 417, 1903.
Chappuis: Trav. et Mém. du Bureau des Poids et Mesures **6**, 1888.
W. Hoffmann: W. A. **66**, 224, 1898.
Kammerlingh Onnes: Communic. Leiden Labor. Nr. 60, 1901.
Travers und Jaquerod: Zeitschr. f. phys. Chemie **45**, 385, 1903.
D. J. Mendelejeff: Ber. chem. Ges. **10**, 81, 1877.
Recknagel: Pogg. Ann. **123**, 127, 1864.

Amagat: Ann. chim. et phys. (4) 28, 274, 1873.
Melander: La dilatation des gaz. Helsingfors 1889; W. A. 47, 135, 1892.
Chappuis (Einflufs des Staubes): W. A. 8, 1, 1879.
Kaiser: W. A. 34, 607, 1888.
Regnault (hohe Drucke): Mém. de l'Acad. 26, 567, 1862.
Andrews: Phil. Mag. (5) 3, 63, 1877.
Amagat (hohe Drucke): Ann. chim. et phys. (4) 29, 252, 1873; (5) 22, 353, 1881.
Clausius: W. A. 9, 337, 1880.
Witkowski: Extrait du Bull. de l'Acad. de Cracovie 1891, p. 181; Beibl. 16, 176, 1892.
Baly and Ramsay: Phil. Mag. (5) 37, 301, 1894.
Jaquerod et Perrot, C. R. 138, 1032, 1904.

Viertes Kapitel.

Wärmekapazität.

§ 1. **Einleitung.** Wärme ist eine Art der Energie und kann sich als solche quantitativ nicht ändern; sie kann sich aber aus anderen Arten der Energie bilden und ebenfalls, als Wärme verschwindend, in andere Arten der Energie übergehen. Die Wärme, die sich auf diese Weise bildet oder verschwindet, wie auch diejenige, welche von einem Körper zum anderen oder von einem Teile eines gegebenen Körpers zu einem anderen Teile desselben übergeht, stellt eine gewisse physikalische Gröfse dar, welche quantitativ mit einer anderen Gröfse von gleicher Art verglichen werden kann; hieraus entspringt die Vorstellung von der Möglichkeit, eine Wärmemenge, die entsteht, verschwindet oder von einem Körper zum anderen übergeht, zu messen. Zu diesem Zweck ist eine bestimmte Einheit der Wärmemenge zu wählen und müssen Methoden zum Vergleiche einer gegebenen Wärmemenge mit dieser Einheit ausgearbeitet werden.

In diesem Kapitel werden wir zwei Fragen behandeln: die Frage bezüglich der Wahl einer praktisch verwendbaren Wärmeeinheit, und die Frage bezüglich der Wärmemenge, die zur Erwärmung verschiedener Körper von einer gegebenen Anfangstemperatur bis zu einer gegebenen Endtemperatur erforderlich ist, d. h. der Wärmekapazität der Körper.

Der Teil der Physik, der von der Messung der Wärmemengen handelt, welche bei verschiedenen physikalischen Erscheinungen eine Rolle spielen, wird Kalorimetrie genannt; die Apparate, die hierbei benutzt werden, heifsen Kalorimeter. Die Geschichte der Entwickelung der Kalorimetrie findet man in dem Werke von Mach „Prinzipien der Wärmelehre", Leipzig 1896, S. 153 bis 182.

Die wichtigsten Gröfsen, mit deren Messung sich die Kalorimetrie :häftigt, sind folgende:

1. Wärmekapazität; 2. latente Schmelz- und Erstarrungswärme; atente Verdampfungswärme, Siedewärme oder Verflüssigungswärme; latente Wärme der Änderung der molekularen Struktur fester per, z. B. beim Übergang monoklinen Schwefels in oktaedrischen; Mischungswärme zweier Flüssigkeiten, die sich zu einander indifferent halten oder chemisch aufeinander nicht reagieren (Alkohol und sser): 6. Lösungs- und Verdünnungswärme von Lösungen; 7. Wärme, bei verschiedenen chemischen Reaktionen frei oder absorbiert wird, er anderem Verbrennungswärme; 8. Wärme, die aus einer bestimmten beit resultiert; 9. Wärme, in die sich andere Arten von Energie, B. strahlende Energie, elektrische Energie umwandeln (Ladung und om).

Die Kalorimetrie kann nur zur Messung derjenigen Wärmemengen nen, die unter bestimmten Bedingungen verschwinden, entstehen r ihre Lage ändern. Sie kann nicht den vollständigen Vorrat der irmeenergie messen, der in einem gegebenen Körper unter bestimmten lingungen vorhanden ist.

Auf S. 15 und 16 haben wir alles auf die Terminologie bezügliche rtert, wir behalten diese Terminologie auch fernerhin bei. Wir erscheiden die „Wärmekapazität des Körpers" (z. B. des Kalorimeters) der „Wärmekapazität der Substanz", z. B. des Kupfers, Wassers, kstoffs u. s. w. Durch die Formeln (27) bis (30), S. 16 werden timmt: die mittlere Wärmekapazität, die Wärmekapazität bei geener Temperatur, die Wärmemenge Q, die zur Erwärmung eines pers erforderlich ist, sowie die Abhängigkeit der Wärmekapazität C s zusammengesetzten Körpers von den Gewichten p_i der Bestand-, und den Wärmekapazitäten c_i der Substanzen, aus der diese Teile ehen, s. (30) S. 16:

$$C = \Sigma p_i c_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Nimmt man vorläufig, ohne nähere Angaben, die Wärmekapazität Wassers als Einheit an, so sehen wir, dafs $\Sigma p_i c_i$ gleich dem Gehte des Wassers ist, welches bei Erwärmung eine ebenso grofse rmemenge, wie ein gegebener zusammengesetzter Körper, absorbiert. r oft wird daher die Gröfse C sehr passend der Wasserwert des ebenen Körpers genannt.

Wenn die Wärmekapazität c eines Körpers eine Funktion der peratur ist, die in der Form

$$c = c_0 + at + bt^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

eben werden kann, so ist die Wärmemenge Q, die zur Erwärmung s Körpers von t_1^0 bis zu t_2^0 erforderlich ist, gleich

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c\,dt = c_0 (t_2 - t_1) + \frac{a}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{b}{3} (t_2^3 - t_1^3) \quad . \; . \; (3)$$

Die mittlere Wärmekapazität c' zwischen den Temperaturen t_1^0 und t_2^0 ist gleich

$$c' = \frac{Q}{t_2 - t_1} = c_0 + \frac{a}{2} (t_2 + t_1) + \frac{b}{3} (t_2^2 + t_2 t_1 + t_1^2) \quad . \; . \; (4)$$

Hiernach ist die mittlere Wärmekapazität c_t zwischen 0^0 und t^0

$$c_t = c_0 + \tfrac{1}{2}\, a t + \tfrac{1}{3}\, b t^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (5)$$

Um einen Körper von 0^0 bis auf t^0 zu erwärmen, ist eine Wärmemenge Q_t erforderlich, die gleich ist

$$Q_t = c_t t = c_0 t + \tfrac{1}{2}\, a t^2 + \tfrac{1}{3}\, b t^3. \quad . \; . \; . \; . \; (6)$$

Als **Atomwärme** c_A **einer Substanz** wird die Wärmekapazität der dem Atomgewicht entsprechenden Gewichtsmenge der Substanz bezeichnet. Es sei c die Wärmekapazität der Substanz, A das Atomgewicht; dann ist die Atomwärme

$$c_A = A c \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (7)$$

Diesem analog wird die Gröfse

$$c_\mu = \mu c \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (8)$$

wo μ das Molekulargewicht der Substanz bedeutet, die **Molekularwärme der Substanz** genannt.

Die Wärme Q, welche einem Körper zugeführt wird, zerfällt im allgemeinen in drei Teile. Der erste Teil Q_1 wird zur inneren Arbeit verbraucht; dieselbe ist besonders grofs bei Schmelz- und Siedetemperaturen und in der Nähe derselben. Der zweite Teil Q_2 leistet die äufsere Arbeit bei der Ausdehnung des Körpers, welcher von allen Seiten einem Druck ausgesetzt ist. Der dritte Teil Q_3 dient zur Erhöhung der Temperatur, d. h. zur Vergröfserung der lebendigen Kraft der Bewegung der Moleküle und Atome.

Clausius hat vorgeschlagen, die Gröfse, die durch die Wärmemenge gemessen wird, welche **lediglich zur Erwärmung** eines Körpers bei Erhöhung seiner Temperatur um 1^0 dient, als **wahre Wärmekapazität** zu bezeichnen.

Die Bezeichnung „Wärmekapazität" stammt von **Irvine**, einem Schüler **Blacks**; **Gadolin** (in Åbo) führte im Jahre 1784 den Ausdruck „specifische Wärme" ein.

Wir wenden uns nun der fundamentalen Frage bezüglich der **Wahl einer Einheit der Wärmemenge** zu. Die **theoretische** Einheit der Wärmemenge, welche auch **mechanische Einheit** genannt werden kann, ist einer Wärmemenge gleich, die **einer** Arbeitseinheit äquivalent ist. In dem C.-G.-S.-System gilt als Arbeitseinheit das Erg

(Bd. I); die demselben äquivalente Wärmemenge kann als Einheit der Wärmemenge benutzt werden und wird in diesem Falle ebenfalls Erg genannt. Eine Million Erg bilden 1 Megaerg, 10 Megaerg = 1 Joule.

Es ist praktisch nicht immer ausführbar, die Wärme durch die ihr äquivalente Arbeit zu messen. Wir müssen daher eine praktische Wärmeeinheit wählen, die wir mit q bezeichnen wollen. Wir werden sehen, daſs es bis jetzt leider noch nicht gelungen ist, die gewünschte Genauigkeit bei der Definition dieser Fundamentaleinheit zu erreichen. In früherer Zeit, als die Genauigkeit der Messung verschiedener physikalischer Gröſsen noch nicht den gegenwärtigen Grad erreicht hatte, konnte man sich mit den üblichen Definitionen der praktischen Wärmeeinheiten, der groſsen und der kleinen Kalorie, d. h. der Wärmemengen, die zur Erwärmung eines Kilogramms oder eines Gramms reinen Wassers um 1° erforderlich sind, begnügen. In Bd. I haben wir gesehen, daſs, wenn 426 Kilogramm-Meter Arbeit einer groſsen Kalorie als äquivalent gelten, eine kleine Kalorie angenähert gleich 41,6 Megaerg = 4,16 Joule und 1 Joule = 0,24 einer kleinen Kalorie ist.

Eine besondere Schwierigkeit, und demzufolge auch eine gewisse Unbestimmtheit der Resultate, entspringt daraus, daſs bisher noch keine genaue Definition der Kalorie besteht; dieser Umstand rührt davon her, daſs wir uns in betreff der Abhängigkeit der Wärmekapazität des Wassers von der Temperatur zum Teil noch immer in Ungewiſsheit befinden.

Man könnte sich wohl leicht auf eine der nachstehenden Definitionen der Kalorie einigen:

Eine groſse Kalorie ist derjenigen Wärmemenge gleich, die erforderlich ist zur Erwärmung von 1 Kilogramm reinen Wassers

1. von 0° bis 1° (Regnault) oder
2. von 4° bis 5° oder von $14^1/_2$° bis $15^1/_2$° (Maxwell) oder
3. von 15° bis 16° (bei diesen Temperaturen werden gewöhnlich die kalorimetrischen Bestimmungen ausgeführt) oder
4. von 0° bis 100°, dividiert durch 100 (Bunsen, Schuller, Wartha).

Man könnte die Kalorie auch definieren, indem man sie als gleich einer bestimmten Anzahl von Joulen setzt, z. B. gleich 4,2 Joulen und dann diejenige Wassertemperatur bestimmt, zu welcher diese Kalorie gehört, d. h. bei welcher 1 g Wasser um 1° erwärmt wird. Ein derartiger Vorschlag wurde thatsächlich gemacht und schien eine Zeitlang durchaus praktisch zu sein. Wir werden sehen, aus welchen Gründen dieser Gedanke wieder aufgegeben werden muſste.

Wenig Anklang dürfte der Vorschlag von Richards (1901) finden, die Einheiten so zu wählen, daſs das Produkt aus Wärmekapazität und

Temperaturdifferenz gleich sei einer Wärmemenge in Joulen. Zu diesem Zwecke müfste entweder die Temperatur nach Graden gerechnet werden, die etwa = $^{10}/_{42}$ ° C. wären, oder als Einheit der Wärmekapazität müfste diejenige eines Körpers gewählt werden, der durch 1 Joule um 1° C. erwärmt wird. Dies wäre z. B. 1 g Mg bei — 50°, 1 g Al bei + 290° oder 1 g Legierung von Mg mit etwa 5,5 Proz. Zn bei gewöhnlicher Temperatur.

Indem wir zunächst die Besprechung der Methoden zur Bestimmung der Wärmekapazität der Körper beiseite lassen, wenden wir uns der Frage bezüglich der Wärmekapazität des Wassers zu, die, wie wir soeben sahen, von fundamentaler Bedeutung für die Kalorimetrie ist.

§ 2. Wärmekapazität des Wassers. Wir besitzen gegenwärtig eine sehr grofse Zahl von Arbeiten, die sich auf die Frage der Abhängigkeit der Wärmekapazität c des Wassers von der Temperatur beziehen; nichtsdestoweniger kann diese Frage noch nicht als endgültig gelöst betrachtet werden, da die Resultate dieser Arbeiten wenig übereinstimmen.

Fig. 62.



De Luc, Flangergues und Ure fanden zuerst, dafs c geringer wird, wenn t wächst. Später zog F. Neumann aus seinen Beobachtungen den Schlufs, dafs umgekehrt c mit wachsendem t zunimmt, und dafs die mittlere Wärmekapazität zwischen 27° und 100° gleich 1,0127 ist, wenn man annimmt, dafs bei $t = 27°$ $c = 1$ ist.

Die ersten umfangreichen Messungen der Gröfse c sind von Regnault ausgeführt worden, wobei sich seine Versuche bis zu 190° erstreckten. Er wandte die Mischungsmethode an; obwohl das Nähere hinsichtlich dieser Methode erst später besprochen werden soll, so wollen wir doch schon an dieser Stelle seinen Apparat beschreiben, um so mehr, als das Wesen der Mischungsmethode aus der elementaren Physik bekannt ist.

Der Apparat von Regnault besteht aus dem Kalorimeter re (Fig. 62) und dem dickwandigen Gefäfse C, in welcher die Erwärmung des Wassers bis zu hohen Temperaturen erfolgt. Im Kalorimeter befindet sich die Rührvorrichtung mn und das Reservoir des Thermometers t; oberhalb endigt das Kalorimeter in eine Röhre e, die mit einer Skala versehen ist. Der Rauminhalt des Kalorimeters bis zum

Nullstrich in e, sowie der Rauminhalt der Röhrenteilungen waren bekannt. Die Temperatur des Wassers in C wurde mittels der Thermometer τ, τ gemessen; die Röhre T mit dem Hahne R verbindet das Gefäfs C mit dem Kalorimeter; dieselbe geht durch die Wand ab, durch welche beständig Wasser von bestimmter Temperatur fliefst, um eine direkte Erwärmung des Kalorimeters durch das Gefäfs C zu verhindern. Der Hahn r dient zum Ablassen des Wassers aus dem Kalorimeter. Der Versuch wurde auf folgende Weise angestellt: Das Kalorimeter wurde bis zu einem bestimmten Striche mit Wasser gefüllt; die Gewichtsmenge des Wassers war also bekannt; darauf wurde eine gewisse Menge Wasser durch den Hahn r herausgelassen und gewogen; hieraus ergab sich das Gewicht des im Kalorimeter zurückgebliebenen Wassers. Nun wurde der Hahn R geöffnet und soviel heifses Wasser zugegossen, bis das Wasser wiederum bis zu einem beliebigen Teilstrich der Röhre e stieg; hierbei wurde das Wasser im Kalorimeter ununterbrochen durchgerührt. Die Thermometer t und τ zeigten die Anfangstemperaturen der beiden Wassermengen, die gemischt werden, und die Endtemperatur der Mischung. Selbstredend werden alle erforderlichen Korrektionen angebracht, von denen weiter unten die Rede sein wird. Regnault folgerte aus seinen Beobachtungen, dafs die Wärmekapazität c des Wassers bei der Temperatur t gleich sei

$$c = 1 + 0{,}000\,04\,t + 0{,}000\,000\,9\,t^2.$$

Hiernach ist die mittlere Wärmekapazität c_t zwischen 0^0 und t^0, s. (2) und (5) S. 173,

$$c_t = 1 + 0{,}000\,02\,t + 0{,}000\,000\,3\,t^2.$$

Bosscha fand, dafs man bei Reduktion der Regnaultschen Temperaturbestimmungen auf die Angaben des Luftthermometers die Resultate dieser Beobachtungen durch die vereinfachte Formel

$$c = 1 + 0{,}000\,22\,t$$

ausdrücken kann, nach welcher $c = 1{,}022$ bei 100^0 und $c = 1{,}044$ bei 200^0 ist. Sehr sonderbar ist die Behauptung Veltens, dafs Regnault fast alle Zahlen auf Grund der in seinen Memoiren genau angeführten Versuche falsch berechnet habe, und dafs sich in vielen Fällen, statt der Zunahme der Wärmekapazität mit der Temperatur, eine Abnahme derselben ergäbe.

Im Jahre 1870 erschienen fast gleichzeitig drei Arbeiten: von Hirn, von Pfaundler und Plattner und von Jamin und Amaury.

Hirn wandte eine Methode an, die wir weiter unten besprechen werden; er fand eine Veränderlichkeit der Gröfse c, die 50 mal gröfser ist als die von Regnault ermittelte. Indem er $c = 1$ bei $t = 1^0$ annahm, fand er z. B. $c = 1{,}050$ bei $t = 9^0$, $c = 1{,}033$ bei $t = 12^0$,

$c = 1{,}071$ bei $t = 13{,}5^0$ u. s. w. Pfaundler und Plattner erhielten das Maximum der Wärmekapazität ungefähr bei 7^0. Jamin und Amaury (Methode des elektrischen Stromes, s. unten) bestimmten c für das Intervall zwischen 0^0 und 75^0, und fanden $c = 1 + 0{,}001\,10\,t + 0{,}000\,001\,2\,t^2$, d. h. z. B.:

$t = 0^0$	10^0	50^0	75^0	100^0
$c = 1$	1,011	1,053	1,089	1,122

Auch diese Werte nehmen unvergleichlich schneller zu als diejenigen, welche Regnault fand.

In Bezug auf die neuesten Bestimmungen der Gröfse c wollen wir zunächst die Arbeiten von Münchhausen, Henrichsen, Baumgartner, Gerosa, Rapp, Johannson und Frl. Stamo erwähnen. Wir führen zunächst die empirischen Formeln an, in denen diese Forscher die Resultate ihrer Beobachtungen ausgedrückt haben:

Münchhausen: $c = 1 + 0{,}000\,425\,t$, zwischen 17^0 und 64^0.

Henrichsen: $c = 1 + 0{,}000\,315\,6\,t + 0{,}000\,004\,045\,t^2$, zwischen 23^0 und 99^0.

Baumgartner: $c = 1 + 0{,}000\,307\,t$, zwischen 1^0 und 98^0.

Gerosa: $c = 1 + 0{,}0011\,t + 0{,}000\,006\,t^2$, zwischen 0^0 und 24^0: zwischen 2^0 und $5{,}5^0$ giebt er eine andere, kompliziertere Formel.

Rapp: $c = 1{,}039\,925 - 0{,}007\,068\,t + 0{,}000\,212\,55\,t^2 - 0{,}000\,001\,584\,t^3$, zwischen 0^0 und 100^0, wobei die mittlere Wärmekapazität zwischen 0^0 und $100^0 = 1$ gesetzt ist.

Frl. Stamo: $c = 1 + 0{,}001\,255\,t$.

Wir geben hier eine Zusammenstellung der Beobachtungsresultate für verschiedene Temperaturen, wobei überall $c = 1$ bei 0^0 gesetzt ist:

	5^0	10^0	20^0	40^0	60^0	80^0	100^0
Regnault	1,000 22	1,000 49	1,001 16	1,003 04	1,005 64	1,008 96	1,013 00
Bosscha	1,001 10	1,002 20	1,004 40	1,008 80	1,013 20	1,017 60	1,022 00
Jamin u. Amaury	1,005 54	1,011 12	1,022 48	1,045 92	1,070 32	1,095 68	1,122 00
Baumgartner .	1,001 54	1,003 07	1,006 14	1,012 28	1,018 42	1,024 56	1,030 70
Henrichsen .	1,001 68	1,003 56	1,007 93	1,019 10	1,033 49	1,051 14	1,072 01
Münchhausen .	1,001 51	1,003 02	1,006 04	1,012 08	1,018 12	1,024 15	1,030 19
Frl. Stamo . . .	1,006 28	1,012 55	1,025 10	1,050 20	1,075 30	1,100 40	1,125 51
Gerosa	1,005 65	1,011 60	1,024 40	—	—	—	—
Rapp	0,971 6	0,949 99	0,933 5	0,957 6	0,998 9	0,985 2	0,840 9
Johannson . . .	1,000 0	1,000 9	1,017 0	1,039	—	—	—

Aus dem Vergleiche dieser Zahlen ersieht man, wie stark die Bestimmungen der verschiedenen Forscher voneinander differieren. Weitere Untersuchungen rühren her von Pettinelli, Neesen, Velten

und Brüsch. Letzterer fand, dafs c von 1 bis 0,998 001 sinkt, wenn die Temperatur t von 0° bis 3,4° steigt; dann wächst c bis 1,000 094 bei 12° und sinkt wieder bis 0,987 002 bei 30°. Diese Beobachtung ist bisher von niemand bestätigt worden.

Velten leitete aus seinen Versuchen die empirische Formel

$$c = 1 - 0{,}001\,462\,55\,t + 0{,}000\,023\,80\,t^2 - 0{,}000\,000\,107\,2\,t^3$$

ab: dieselbe ergiebt ein Minimum 0,9734 bei 43,5° und ein Maximum bei 104,5°.

Wir wenden uns nun einer anderen Gruppe von Arbeiten zu, die in letzter Zeit und zwar von Rowland, Liebig, Bartoli und Stracciati, Griffith, Dieterici, Ludin, Barnes und Callendar, Schuster und Gannon und von Reynolds und Moorby ausgeführt wurden.

Rowland hat eine bemerkenswerte Reihe von Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalents E ausgeführt, welche wir weiter unten ausführlich betrachten werden. Hierbei fand er, dafs die Gröfse E, welche der Wärmemenge äquivalent ist, die erforderlich ist, um die Temperatur von einem Kilogramm Wasser um 1° zu erhöhen, von der Temperatur des Wassers selbst abhängt. Es ist klar, dafs die Gröfse E den Wärmekapazitäten c proportional ist. Für die Gröfse E ausgedrückt in Kilogramm-Metern (bezogen auf die Breite von Baltimore) erhielt er aus seinen Beobachtungen zuerst folgende Zahlen:

$t =$	5°	10°	15°	20°	25°	30°
$E =$	429,8	428,5	427,4	426,4	425,8	425,6

Eine kleine Kalorie in Joulen (10^7 Erg) ausgedrückt giebt:

$t =$	14°	16°	18°	20°	22°	24°	25°
$E =$	4,192	4,187	4,183	4,179	4,176	4,174	4,173

Diese Zahlen zeigen, dafs die Gröfse c bei steigender Temperatur kleiner wird und ungefähr bei 30° das Minimum erreicht. Direkte Messungen nach der Mischungsmethode bestätigten dieses Resultat und zeigten, dafs zwischen 30° und 100° die Gröfse c sehr langsam zunimmt. Setzt man die mittlere Wärmekapazität für das Intervall von 0° bis 10° = 1, so ist die mittlere Wärmekapazität zwischen 28° und 100° = 0,9933. Die Resultate von Rowland wurden an seinem Apparate von Liebig bestätigt. Die teilweise oben angeführten, von Rowland publizierten Zahlen sind später von Day, Pernet und zuletzt von Waidner und Mallory Korrektionen unterworfen worden. Sowohl Day als auch Waidner und Mallory verglichen die von Rowland benutzten Thermometer mehr oder weniger direkt mit dem Stickstoffthermometer des Bureau des Poids et Mesures bei Paris. In der nachfolgenden Tabelle sind die ursprünglichen und verbesserten Zahlen nebeneinander gestellt:

	Rowlands Zahlen Joule	Umgerechnet von Day nach der Pariser Wasserstoffskala Joule	Dasselbe nach der Pariser Stickstoffskala Joule	Umgerechne von Waidne und Mallor nach der Pari Stickstoffskal Joule
5°	4,212	—	—	—
10°	4,200	4,196	4,194	4,195
15°	4,189	4,188	4,186	4,187
20°	4,179	4,181	4,180	4,181
25°	4,173	4,176	4.176	4,176
30°	4,171	4,174	4,174	4,175
35°	4,173	4,175	4,175	4,177

Zwischen 15° und 25° lassen sich die verbesserten Zahlen dı die Formel

$$c_t = c_{15} \{1 - 0{,}000\,26\,(t - 15)\}$$

ausdrücken. Setzt man $c_{15} = 1$, so erhält man folgende Zahlen:

	Rowland	Korrigiert von Pernet	Korrigiert von Day
5°	1,0056	1,0054	1,0042
10°	1,0026	1,0019	1,0019
15°	1,0000	1.0000	1,0000
20°	0,9977	0,9979	0,9983
25°	0,9963	0,9972	0,9972
30°	0,9958	0,9969	0,9967
35°	0.9963	0,9981	0,9969
Temperatur des Minimums von c	29°	28°	32°

Bartoli und Stracciati haben sehr sorgfältige Messungen Gröfse c zwischen 0° und 30° ausgeführt. Indem sie $c = 1$ bei annahmen, fanden sie, dafs $c = a - bt - dt^2 + et^3 - ft^4$ wo $a = 1{,}006\,88$, $b = 556 \,.\, 10^{-6}$, $d = 615 \,.\, 10^{-8}$, $e = 1015 \,.\, 1$ $f = 13 \,.\, 10^{-9}$. Diese Zahlen ergeben ein Minimum für c in Nähe von 20°.

Griffiths (elektrische Methode, siehe unten § 9) folgerte seinen Messungen der Gröfse E, dafs zwischen 15° und $c = 1 - 0{,}000\,266\,(t - 15°)$, wenn man c bei 15° = 1 setzt. N Einführung verschiedener Korrektionen findet Griffiths endgi folgende Werte von E:

15^0	20^0	25^0
4,198	4,192	4,187 Joule.

Ames giebt übrigens in seinem Bericht die Zahlen

4,190 4,184 4,179 Joule

an, indem er noch weitere Korrektionen einführt.

Dieterici fand bei ähnlichen Bestimmungen, dafs c ein Minimum von 0,9872 ungefähr bei 30^0 besitzt (wenn $c = 1$ bei 0^0) und darauf bis 1,0306 bei 100^0 wächst. Die mittlere Wärmekapazität zwischen 0^0 und 100^0 beträgt 1,0045.

Ludin gelangte zu der Formel

$$c = 1 - 0{,}000\,766\,7\,t + 0{,}000\,019\,6\,t^2 - 0{,}000\,000\,116\,t^3,$$

welche das Minimum 0,9914 bei 25^0, ferner $c = 1$ bei 62^0, das Maximum $c = 1{,}0053$ bei 85^0, und endlich $c = 1{,}0033$ bei 100^0 ergiebt. Späterhin (1896) brachte Ludin noch einige Korrektionen an seine Berechnungen an und fand, dafs die mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 gleich der Wärmekapazität desselben zwischen 0^0 und 1^0 sei.

Im Jahre 1899 erschien eine Arbeit von Callendar und Barnes, welche einen Wasserstrom durch eine dünne Röhre fliefsen liefsen; in der Achse der Röhre war ein Draht gezogen, durch welchen ein elektrischer Strom flofs. Die in diesem Draht frei werdende Wärmemenge konnte genau berechnet werden; die Erwärmung des Wassers wurde auf thermoelektrischem Wege gemessen und hieraus die Wärmekapazität gefunden. Für den Bereich von 0^0 bis 60^0 finden die genannten Autoren

$$c = 0{,}9982 + 0{,}000\,004\,5\,(t - 40)^2,$$

also ein Minimum bei 40^0. Später haben sowohl Barnes als auch Callendar einzeln weitere Studien veröffentlicht und verschiedene Korrektionen eingeführt. So hat z. B. Barnes eine Formel angegeben, welche auf ein Minimum bei $37{,}5^0$ hinwies:

$$c = 0{,}997\,33 + 0{,}000\,003\,5\,(37{,}5 - t)^2 \pm 0{,}000\,000\,10\,(37{,}5 - t)^3.$$

Das positive Vorzeichen gilt zwischen 5^0 und $37{,}5^0$, das negative zwischen $37{,}5^0$ und 55^0; für $t = 16^0$ ist $c = 1$ angenommen. Oberhalb 55^0 gilt die Formel

$$c = 0{,}998\,50 + 0{,}000\,120\,(t - 55) + 0{,}000\,000\,25\,(t - 55)^2.$$

Schuster und Gannon bestimmten E für die Kalorie von $19{,}1^0$ und fanden $E = 4{,}1905$ Joule. Ames weist aber auf verschiedene notwendige Korrektionen hin und findet, dafs die obige Zahl durch $E = 4{,}185$ Joule zu ersetzen sei.

Wir haben die wichtigsten Untersuchungen über die Wärmekapazität des Wassers angeführt und es fragt sich nun, welche positive, sichere Resultate sich aus diesen Untersuchungen ergeben. In den

Jahren 1900 und 1901 sind nun vier Arbeiten erschienen, welche den Zweck verfolgten, diese Resultate auf Grund der besten Untersuchungen festzustellen. Diese vier Arbeiten sind: Warburg, Referat über die Wärmeeinheit (Leipzig 1900); Ames und Griffiths lieferten je ein Referat in den „Rapports, présentés aux Congrès international de physique“ (Paris 1900); endlich sind von Griffiths vier in Leeds gehaltene, erweiterte und mit Zusätzen versehene Vorträge als besonderes Buch unter dem Titel „The thermal measurement of energy“ (Cambridge 1901) erschienen.

Es handelt sich hauptsächlich um die Beantwortung folgender Fragen:

I. Wie grofs ist das mechanische Äquivalent irgend einer bestimmten Kalorie? Diese Frage scheint für die 15°-Kalorie (Wasserstoff-Thermometer) gegenwärtig gelöfst zu sein. Ames Griffiths und Warburg finden als Resultat der besten bisher ausgeführten Untersuchungen

$$E_{15} = 4{,}188 \text{ Joule},$$

wobei nur die letzte Ziffer um eine Einheit schwankt.

II. Wie verläuft die Wärmekapazität c des Wassers in dem für die Kalorimetrie besonders wichtigen Interval zwischen 10° und 25°? Auch diese Frage kann wohl als gelöst angesehen werden. Griffiths giebt in folgender Tabelle die Resultate der besten Untersuchungen:

	Bartoli u. Stracciati	Ludin	Rowland	Griffiths	Callendar u. Barnes
10°	1,0018	1,0010	1,0019	—	1,0021
11°	13	08	14	—	16
12°	09	06	10	—	11
13°	05	04	07	1,0006	07
14°	02	02	03	03	03
15°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
16°	1.9998	0,9998	0,9996	0,9997	0,9997
17°	97	97	93	94	94
18°	96	96	90	91	90
19°	95	95	86	88	88
20°	94	94	83	85	85
21°	93	93	81	82	83
22°	93	93	79	79	80
23°	94	92	76	76	77
24°	95	92	74	73	75
25°	97	93	72	70	74
30°	1,0010	0,9996	0,9967	—	0,9969
35°	—	1,0003	0,9969	—	0,9967

Besonders bemerkenswert ist die Übereinstimmung in den letzten drei Kolonnen, wobei zu beachten ist, dafs die betreffenden Arbeiten nach drei total verschiedenen Methoden ausgeführt wurden.

Warburg, welcher nur die ersten vier Arbeiten in Betracht zog, nimmt als Mittelwerte an:

	10°	15°	20°
$c =$	1,0016	1	0,9989

und setzt zwischen $+ 10^0$ und $+ 20^0$:

$$c = 1 - 2{,}7 \,.\, 10^{-4} (t - 15) + 10^{-5} (t - 15)^2.$$

III. Wie verläuft die Wärmekapazität c des Wassers zwischen 0° und 100°? Als spezielle Fragen kommen hinzu: bei welcher Temperatur erreicht c sein Minimum? und wie grofs ist die mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen 0° und 100°? Auf die Hauptfrage ist bis jetzt noch keine genügende Antwort gefunden; die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte von c bei höheren Temperaturen unterscheiden sich in hohem Grade voneinander. Setzt man $c_0 = 1$, so erhielten z. B.:

Velten . . $c_{100} = 0{,}9846$ Dieterici . . $c_{100} = 1{,}0306$,

der Unterschied ist $4^1/_2$ Proz. Die Untersuchungen von Callendar und Barnes ergaben folgende Zahlen (von Griffiths auf das Wasserstoffthermometer reduziert) für E:

	Joule		Joule		Joule
5° . . .	4,2130	40° . . .	4,1769	75° . . .	4,1912
10° . . .	4,1999	45° . . .	4,1776	80° . . .	4,1946
15° . . .	4,1912	50° . . .	4,1785	85° . . .	4,1979
20° . . .	4,1851	55° . . .	4.1806	90° . . .	4,2014
25° . . .	4.1805	60° . . .	4,1828	95° . . .	4,2050
30° . . .	4,1780	65° . . .	4,1854	Mittel . .	4,1887
35° . . .	4,1774	70° . . .	4,1881		

Die Temperatur t, bei welcher c sein Minimum erreicht, ist wie stets in solchen Fällen sehr unsicher. Wir sahen oben, dafs aus den Rowlandschen Zahlen t nahe an 30° folgt. Callendar und Barnes fanden zuerst $t = 40^0$, während (s. S. 181) Barnes später $t = 37{,}5^0$ fand.

Für das Verhältnis der mittleren Wärmekapazität c_{0-100} des Wassers zwischen 0° und 100° zu dem Wert c_{15} bei 15° giebt Warburg folgende Zahlen:

Aus Versuchen von Ludin. . . . . $\dfrac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1{,}0052$

Aus Versuchen von Dieterici . . . . $\dfrac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1{,}0103$

Aus Versuchen von Joly und Griffiths . . . $\dfrac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0{,}9957$

Reynolds und Moorby geben als Mittelwert zwischen 0° un 100° den Wert $E = 4{,}1833$ Joule; nimmt man den Rowlandsche Wert für E bei 15°, so wird

$$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0{,}9988.$$

Griffiths führt eine Korrektion ein; er findet $E = 4{,}1836$ Joule un

$$\frac{c_{0-100}}{c_{17,5}} = 1{,}008.$$

Aus den Zahlen von Callendar und Barnes findet er den Mitte wert $E = 4{,}1854$ Joule. Barnes selbst findet, dafs $c_{0-100} = c_{16}$ se Es scheint also festzustehen, dafs die mittlere Wärmekapaziti c_{0-100} des Wassers zwischen 0° und 100° äquivalent i 4,184 Joule, mit einem Fehler, der 0,05 Proz. nicht übersteig und dafs c_{0-100} nahe gleich c_{16} ist.

IV. Welche Gröfse soll als Wärmeeinheit angenomme werden und welche Nomenklatur soll in der Kalorimetrie b nutzt werden? Griffiths hatte anfangs (1896) folgende Vorschlä gemacht:

1. Die mechanische Wärmeeinheit ist das Jou = 10^7 Erg. Diese Festsetzung ist offenbar rein theoretischer Natu

2. Die thermometrische Wärmeeinheit ist gleic 4,2 Joule.

3. Die Wärmemenge, welche 1 g Wasser von $9^1/_2$° b $10^1/_2$° erwärmt, ist gleich der thermometrischen Wärme einheit.

Er schlug ferner vor, die Wärmemenge, welche 1 g Wasser u 1° erwärmt, als Therm zu bezeichnen; das Therm ist also eine Funk tion der Temperatur. Ein bestimmtes Normaltherm (standar therm) soll „Rowland" genannt werden. Nach dem Obigen wär ein Rowland gleich dem Therm von 10°.

Später (1901) hat aber Griffiths die obigen Vorschläge 2 und wesentlich modifiziert. Die neueren, oben besprochenen Untersuchunge führten ihn zu dem Resultat, dafs 4,2 Joule dem Therm von 7,5° ent spricht; diese Temperatur ist praktisch bedeutungslos, da sie zu tie liegt. Er liefs daher die „runde" Zahl 4,2 fallen und machte, stat 2 und 3, folgende neue Vorschläge (1901):

2. Die thermometrische Wärmeeinheit ist die Wärme menge, welche 1 g Wasser von 17° bis 18° nach der Parise Wasserstoffskala erwärmt.

3. Diese Wärmeeinheit ist gleich 4,184 Joule.

4. Dieselbe Wärmeeinheit entspricht der mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen [illegible] 100°.

Den Namen „Rowland" gebraucht er hierbei nicht; doch scheint es ganz praktisch, die Namen Therm und Rowland (Therm von 17°) beizubehalten.

Die Wärmekapazität c des Wassers unter 0° ist zuerst von Tommasini und Cardani, und dann von Marinetti untersucht worden, und zwar von den ersteren bis zu — 10°, von letzterem bis — 6°. Beide Arbeiten ergaben, daſs c beim Sinken der Temperatur t unter 0° wächst. Die Zahlen von Marinetti zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit der empirischen Formel von Bartoli und Stracciati, die auf S. 180 gegeben ist. Angenähert wächst c um 0,0005 bei einem Sinken der Temperatur t um 1° ($c = 1$ bei $t = 0°$). Bei $t = -6{,}2°$ ergiebt sich $c = 1{,}0032$. In neuester Zeit haben Barnes und Cooke (1902) c bis — 5,5° bestimmt; sie fanden, daſs die Kurve, welche c zwischen 0° und 100° darstellt, sich unterhalb 0° regelmäſsig fortsetzt. Für $t = -5°$ fanden sie $c = 1{,}0159$, wobei $c_{16} = 1$ angenommen war.

Die Wärmekapazität c, die wir bisher betrachtet haben, ist für feste und flüssige Körper als Wärmekapazität bei konstantem Drucke, entsprechend der Gröſse c_p für Gase, aufzufassen, da die Messungen von c bei fast konstantem Luftdruck ausgeführt werden. Die Berechnung der Wärmekapazität c_v bei konstantem Volumen geschieht für feste und flüssige Körper auf Grund einer theoretischen Formel, die weiter unten entwickelt werden wird. Zur Vervollständigung unserer Betrachtungen über die Wärmekapazität des Wassers wollen wir noch die Gröſse c_v für Wasser nach den Berechnungen von Bartoli und Stracciati anführen; es ist hier $c = 1$ (genauer $c_p = 1$) bei 15° gesetzt.

$t =$	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°
$c_v =$	1,005 92	1,003 80	1,000 46	0,996 83	0,993 20	0,989 84	0,986 97	0,984 90

Bei 4° ist offenbar $c_v = c_p$; bei allen übrigen Temperaturen ist $c_v < c_p$, wie der Vergleich dieser Zahlen mit den früher angeführten, zeigt.

§ 3. Methode von Lavoisier und Laplace. Indem wir zu den Bestimmungsmethoden der Wärmekapazität der Körper übergehen, wollen wir zunächst nur diejenigen Methoden betrachten, welche bei festen und flüssigen Körpern angewandt werden.

Die Methode des Eisschmelzens, welche Lavoisier und Laplace benutzten, beruht auf der Messung der Wärme, die von einem Körper bei seiner Abkühlung abgegeben wird, indem die Menge des Eises (bei 0°), die durch diese abgegebene Wärme geschmolzen wird, be-

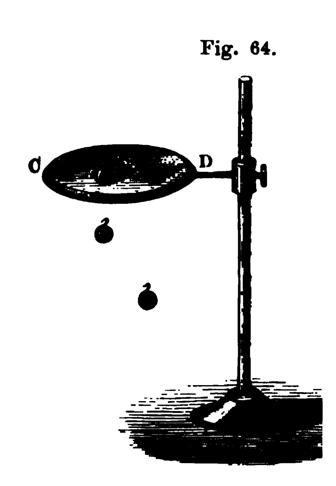
stimmt wird. Der Apparat von **Lavoisier** und **Laplace** bestel drei metallischen Gefäfsen, die ineinander gestellt sind (Fig. 63 dem inneren, aus Drahtgeflecht bestehenden Gefäfse c befindet sic zu untersuchende Körper; die Temperatur desselben bezeichne mit t, die gesuchte Wärmekapazität des Körpers mit c. Der Zwi raum b zwischen diesem Gefäfse und dem nächsten, sowie auc Zwischenraum a sind mit zerstofsenem Eise angefüllt, welches au Deckel der beiden inneren Gefäfse bedeckt. Das Wasser, welche beim Schmelzen des Eises bildet und durch e abfliefst, wird gew Das Gewicht desselben sei p; die latente Schmelzwärme des Eis 80; folglich erhalten wir $ct = 80p$.

Dividiert man c durch das Gewicht des Körpers, so erhält die **Wärmekapazität der Substanz**, aus welcher der Körpe

Fig. 63.



Fig. 64.



steht, falls er homogen ist. Das Eis in b mufs vorher mit Wasse gefeuchtet werden; diese Methode ergiebt keine genauen Resultat ist daher nur von historischem Interesse.

Die ungleiche Wärmekapazität verschiedener Substanzen zei hübsches Experiment von **Tyndall**: Auf eine Wachsplatte (Fi werden Kugeln von gleichem Gewichte gelegt, die aus verschie Metallen angefertigt und bis zu einer gleichen Temperatur e sind. Das Wachs schmilzt unter den Kugeln, wobei die eiserne schneller als die übrigen durch die Wachsplatte durchsinkt und n fällt: etwas später folgt dieser dann die Kupferkugel: die Kuge Zinn tritt mit dem unteren Teile aus der Wachsplatte heraus, aber nicht durch: die Kugeln aus Wismut und Blei dringen we als die übrigen in das Wachs ein, da sie eine geringere Wärme zität besitzen. Gegen diesen Versuch ist einzuwenden, dafs die Ku

welche von verschiedenem Volumen sind, bei gleich tiefem Eindringen in das Wachs eine ungleiche Menge desselben schmelzen. D. Latschinow hat daher die massiven Kugeln durch hohle ersetzt, wobei die Radien des Hohlraumes so gewählt sind, dafs alle Kugeln einen gleichen Radius der äufseren Oberfläche und gleiches Gewicht besitzen.

§ 4. Methode des Eiskalorimeters von Hermann und Bunsen. Diese Methode beruht ebenfalls auf der Messung der Eismenge, welche durch diejenige Wärme geschmolzen wird, welche der zu untersuchende Körper, nach Abkühlung von der uns bekannten Anfangstemperatur t^0 bis 0^0, abgiebt. Die Menge des geschmolzenen Eises wird indes nicht durch Wägung des sich bildenden Wassers, sondern durch Bestimmung der Volumverringerung, von der das Schmelzen des Eises begleitet ist, gemessen. Diese Volumabnahme v kann nach zwei Methoden bestimmt werden: direkt volumetrisch, oder durch Wägung des Quecksilbers, welches das sich bildende Volumen v anfüllt (Methode von Schuller und Wartha).

Wenn 1 g Eis bei 0^0 schmilzt, so erhält man eine Volumverringerung von 0,090 70 ccm; hierbei absorbiert das Eis 80,025 kleine Kalorien. Hieraus folgt, dafs die Verkleinerung w des Volumens, welche durch Zutritt einer kleinen Kalorie hervorgerufen wird, gleich

$$w = \frac{0{,}090\,70}{80{,}025} = 0{,}001\,133\,4 \text{ ccm ist.}$$

Wird eine Verringerung v des Volumens beobachtet, so ist die Zahl Q der kleinen Kalorien, die vom Körper abgegeben werden, gleich $v:w$: andererseits ist $Q = c_t t$, wo c_t die mittlere Wärmekapazität desselben zwischen 0^0 und t^0 bedeutet. Die Gleichung $c_t t = v:w$ ergiebt

$$c_t = \frac{v}{wt} = \frac{v}{0{,}001\,133\,4\,t} = \frac{882{,}304\,v}{t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hier ist v in Kubikcentimetern auszudrücken. Dividiert man c_t durch das Gewicht des Körpers (in Gramm), so erhält man die mittlere Wärmekapazität der Substanz, wenn der Körper homogen ist. Wird das Gewicht P des Quecksilbers bestimmt, welches das Volumen v anfüllt, so erhalten wir $P = v\delta$, wo δ die Dichtigkeit des Quecksilbers bedeutet.

Einer kleinen Kalorie entspricht das Gewicht $p = w\delta$, d. h.

$$p = 0{,}015\,44 \text{ g Quecksilber,}$$

wobei als kleine Kalorie 0,01 derjenigen Wärme angenommen ist, die 1 g Wasser von 0^0 bis 100^0 erwärmt. Es ist nun $Q = P : p = c_t t$, wonach

$$c_t = \frac{P}{pt} = \frac{P}{0{,}015\,44\,t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Nimmt man statt des zu untersuchenden Körpers zuerst Wa
so kann die Gröfse p auch direkt vorher bestimmt werden.

Bunsen hatte $p = 0{,}015\,41$ mg angenommen, während Vel
(1884) $p = 0{,}015\,47$ fand. Warburg glaubt jedoch, dafs die ol
von Schuller und Wartha angegebene Zahl den Vorzug verdi

Die Idee des Eiskalorimeters stammt von dem Moskauer Geleh
Hermann, welcher im Jahre 1834 in seiner Schrift „Über die Pro
tion, in der sich die Wärme mit chemischen Elementen verbind
den in Fig. 65 abgebildeten Apparat beschrieben hat. Den Hin

Fig. 65.

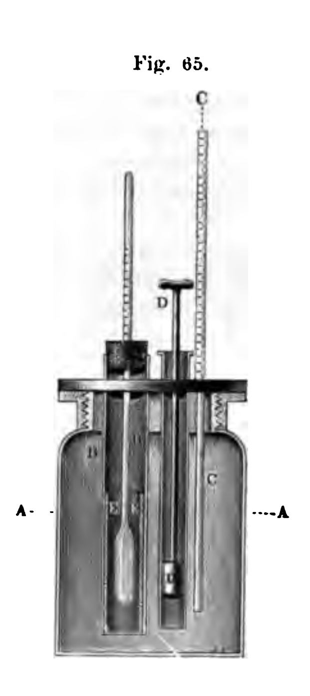
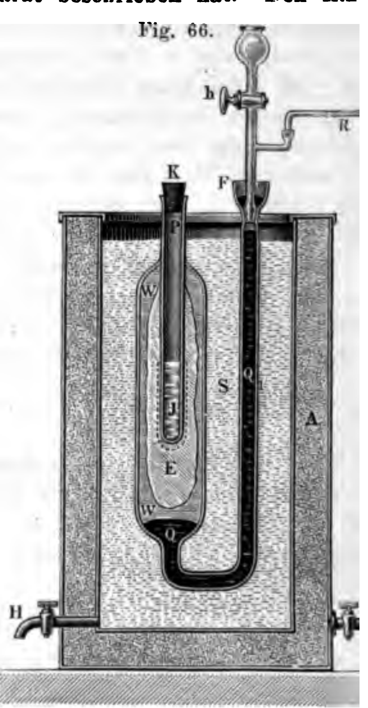


Fig. 66.



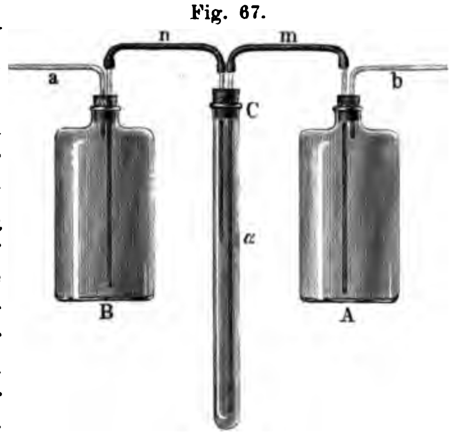
auf die Arbeit von Hermann, die Zeichnung und Beschreibung
Apparates entnehmen wir dem Werke von W. F. Luginin,
schreibung verschiedener Bestimmungsmethoden der Verbrennu
wärme organischer Verbindungen", Moskau 1894 (russ.), S. 73.

Der Apparat von Hermann bestand aus dem Glasgefäfs
(Fig. 65), durch dessen Deckel der dünnwandige Messingcylinder
die Röhre mit dem Kolben DD und die mit einer Teilung versel
und kalibrierte Röhre CC hindurchgehen. Das Gefäfs AA wird
einer Mischung von Eis und Wasser vollständig angefüllt. Dei
untersuchende Körper wird im Gefäfse EE zunächst bis zur Ten
ratur, die das Thermometer zeigt, erwärmt und darauf schnell in

Gefäfs BB gebracht, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Der Kolben DD dient dazu, das Wasser vor Beginn des Experiments in CC auf den oberen Nullstrich einzustellen. Wenn der zu untersuchende Körper sich bis 0° abkühlt, so schmilzt ein Teil des Eises in AA und die entsprechende Verringerung v des Volumens äufsert sich in dem Sinken des Wasserniveaus in der Röhre CC.

Im Jahre 1847 wies Herschell, welcher die Arbeit von Hermann nicht kannte, auf eine ähnliche Bestimmungsmethode der Wärmekapazität hin, und endlich im Jahre 1870 konstruierte Bunsen sein Eiskalorimeter, welches in einer der späteren Formen in Fig. 66 dargestellt ist. Dasselbe besteht aus dem Glasreservoir WW, welches mit der Röhre QQF in Verbindung steht; das Reservoir WW ist mit reinem Wasser, die Röhre QQ mit Quecksilber gefüllt; letzteres füllt auch FhR an. In das Reservoir WW ist von oben her die offene Röhre PJ eingeschmolzen, welche durch den Pfropfen K verschlossen wird. Die horizontale Röhre R, welche in der Zeichnung nur zum Teil dargestellt ist, ist mit einer Skala versehen und sehr sorgfältig kalibriert. Mittels des Hahnes h kann Quecksilber hinzugeführt und auf diese Weise letzteres vor dem Versuche bis zum Nullstrich der Röhre R, d. h. bis zu dem Punkte, welcher sich in der Nähe des rechten Endes derselben befindet, eingestellt werden. Der ganze Apparat befindet sich in dem Gefäfse S, welches mit reinem Schnee oder mit einer Mischung von Wasser und Eis gefüllt ist. Das Gefäfs S befindet sich in einem zweiten Gefäfse A, welches schlechte Wärmeleiter oder gestofsenes Eis enthält.

Fig. 67.



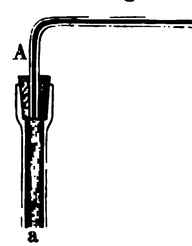
Es mufs zunächst ein Teil des Wassers in WW in Eis verwandelt werden. Zu diesem Zwecke genügt es, etwas Alkohol in die Röhre PJ zu giefsen und darauf ein Probiergläschen, welches eine Mischung von $CaCl_2$ und Schnee enthält, in dieselbe einzustellen. Nach einiger Zeit bildet sich die Eismasse E; darauf wird das Gläschen herausgenommen und die Röhre PJ mit Filtrierpapier abgetrocknet. Man kann auch anders verfahren, indem man eine Zeitlang durch PJ einen Strom abgekühlten Alkohols hindurchläfst. Hierzu dient der in Fig. 67 abgebildete Apparat. Die Röhre $C\alpha$ entspricht der Röhre PJ in Fig. 66; $C\alpha$ ist durch Pfropfen und Röhren mit den Gefäfsen A und B, wie

Fig. 67 zeigt, verbunden. Das Gefäfs A enthält Alkohol; das Ge
ist anfangs leer; beide Gefäfse sind von einer Kältemischung
Kochsalz und Schnee) umgeben. Indem die Luft abwechselnd au
Röhren a und b ausgesaugt wird, läfst man den kalten Alkohol
fach durch die Röhre $C\alpha$ durchströmen, bis sich um dieselbe di
masse E (Fig. 66) bildet. Ist die Bildung des Eises auf die ein
andere Weise erreicht, so wird in PJ eine gewisse Menge Wass
gegossen, infolgedessen sich um J eine dünne Wasserschicht
welche mit WW in Verbindung steht. Auf den Boden von J wi
Stück Watte gelegt, damit der untersuchte Körper beim Fallen i

Fig. 68.



Fig. 69.



nicht den Boden durchschlägt
in J eingegossene Wasser ist
insofern von Nutzen, als die u
Schichten desselben, durch
ziehung von Wärme aus d
untersuchenden Körper, sich a
lich etwas erwärmen, jedenfall
weniger als bis auf 4°. Sie b
daher unten und geben ihr
die aufgenommene Wärme a
Inhalt des Gefäfses WW ab.

Ist das Wasser in J
gossen und das Quecksilber in
den gewünschten Teilstrich eingestellt, so läfst man den zu unters
den Körper, der vorher bis zu t^0 erwärmt worden ist, in PJ hinein
Dann schmilzt ein Teil des Eises E, das Volumen wird geringe
das Ende des Quecksilberfadens verschiebt sich in R um n Teil
nach links. Ist das einem Teilstriche entsprechende Volumen
ω, so ist $v = n\,\omega$, und folglich erhalten wir nach Formel (9)

$$c_t = \frac{882{,}304\; n\,\omega}{t}.$$

Die Verbindung der breiten Röhre mit dem Kapillarrohr be
Apparate, den Bunsen benutzte, ist etwas anders konstruie

Fig. 66 zeigt; die Kapillarröhre s (Fig. 68) ging durch den Pfropfen k, den man ein wenig heben oder senken, und dadurch das Ende des Quecksilberfadens in dem horizontalen Teile der Röhre s auf die gewünschte Anfangslage einstellen konnte. In diesem Apparat ist $\omega = 0{,}000\,077\,33$ ccm, so dafs c_t nach der Formel

$$c_t = \frac{0{,}068\,213\,n}{t}$$

berechnet wurde.

Die Empfindlichkeit des Bunsenschen Apparates ist sehr grofs; läfst man 0,4 g Messing, bis 37° erwärmt, in PJ hineinfallen, so bewirkt dies eine Verschiebung des Quecksilberfadens in R um 20,3 Teilstriche.

Schuller und Wartha haben die Konstruktion des Bunsenschen Kalorimeters abgeändert und unter anderem die horizontale Röhre R durch eine gebogene Röhre AB (Fig. 69) ersetzt; dieselbe wurde bis zum Ende B mit Quecksilber gefüllt und in eine flache Schale mit Quecksilber eingetaucht. Das Gewicht dieser Schale wurde vor und nach dem Versuche gemessen, wodurch das Gewicht P des vom Kalorimeter eingesaugten Quecksilbers bestimmt wurde. Die Formel (10) S. 187 giebt in diesem Falle die gesuchte Wärmekapazität c_t. Diese Methode ist, wie W. F. Luginin gezeigt hat, dreimal genauer als die Bunsensche.

Die Methode von Schuller und Wartha ist auch von v. Than benutzt worden, welcher die Konstruktion des Kalorimeters wesentlich abänderte. Weitere Modifikationen sind von Dieterici und Boys vorgenommen worden.

Bontschew hat darauf aufmerksam gemacht, dafs das Eiskalorimeter unter gewissen Umständen sehr unrichtige Resultate ergeben kann. Darauf hat Lindner (1903) gezeigt, wie man zu verfahren habe, um eine Reihe möglicher Fehlerquellen zu vermeiden und mit dem Eiskalorimeter unzweifelhaft richtige Resultate zu erhalten.

§ 5. Methode von Favre und Silbermann. Das Quecksilberkalorimeter der genannten Forscher ist in Fig. 70 (a. f. S.) dargestellt. Dasselbe besteht aus einem grofsen Gefäfse A von Gufseisen oder Glas, das mit einer horizontalen, geteilten und kalibrierten Glasröhre tt in Verbindung steht. Oberhalb befindet sich eine breite Röhre mit einem Stahlstempel, der ein Schraubengewinde trägt und mittels eines Griffes gehoben oder gesenkt werden kann. Seitwärts ist in das Innere des Gefäfses eine Metallröhre m eingesetzt, welche in der Fig. 71 (a. f. S.) besonders abgebildet ist. Innerhalb m befindet sich eine dünnwandige Glasröhre; der Zwischenraum enthält Quecksilber. Das Gefäfs wird vollständig mit Quecksilber gefüllt, welches auch in die Röhre tt hineinreicht. Mittels des Stahlkolbens wird zu

Jahren 1900 und 1901 sind nun vier Arbeiten erschienen, welche de
Zweck verfolgten, diese Resultate auf Grund der besten Untersuchunge
festzustellen. Diese vier Arbeiten sind: Warburg, Referat über di
Wärmeeinheit (Leipzig 1900); Ames und Griffiths lieferten je ei
Referat in den „Rapports, présentés aux Congrès international d
physique" (Paris 1900); endlich sind von Griffiths vier in Leeds ge
haltene, erweiterte und mit Zusätzen versehene Vorträge als besondere
Buch unter dem Titel „The thermal measurement of energy" (Can
bridge 1901) erschienen.

Es handelt sich hauptsächlich um die Beantwortung folgende
Fragen:

I. Wie grofs ist das mechanische Äquivalent irgen
einer bestimmten Kalorie? Diese Frage scheint für die 15⁰-Kalor
(Wasserstoff-Thermometer) gegenwärtig gelöfst zu sein. Ame
Griffiths und Warburg finden als Resultat der besten bisher au
geführten Untersuchungen

$$E_{15} = 4{,}188 \text{ Joule},$$

wobei nur die letzte Ziffer um eine Einheit schwankt.

II. Wie verläuft die Wärmekapazität c des Wassers i
dem für die Kalorimetrie besonders wichtigen Interva
zwischen 10^0 und 25^0? Auch diese Frage kann wohl als gelöst an
gesehen werden. Griffiths giebt in folgender Tabelle die Resulta
der besten Untersuchungen:

	Bartoli u. Stracciati	Ludin	Rowland	Griffiths	Callenda u. Barne
10°	1,0018	1,0010	1,0019	—	1,0021
11°	13	08	14	—	16
12°	09	06	10	—	11
13°	05	04	07	1,0006	07
14°	02	02	03	03	03
15°	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
16°	1,9998	0,9998	0,9996	0,9997	0,9997
17°	97	97	93	94	94
18°	96	96	90	91	90
19°	95	95	86	88	88
20°	94	94	83	85	85
21°	93	93	81	82	83
22°	93	93	79	79	80
23°	94	92	76	76	77
24°	95	92	74	73	75
25°	97	93	72	70	74
30°	1,0010	0,9996	0,9967	—	0,9969
35°	—	1,0003	0,9969	—	0,9967

Besonders bemerkenswert ist die Übereinstimmung in den letzten drei Kolonnen, wobei zu beachten ist, dafs die betreffenden Arbeiten nach drei total verschiedenen Methoden ausgeführt wurden.

Warburg, welcher nur die ersten vier Arbeiten in Betracht zog, nimmt als Mittelwerte an:

	10°	15°	20°
$c =$	1,0016	1	0,9989

und setzt zwischen + 10° und + 20°:

$$c = 1 - 2{,}7 \cdot 10^{-4}(t - 15) + 10^{-5}(t - 15)^2.$$

III. Wie verläuft die Wärmekapazität c des Wassers zwischen 0° und 100°? Als spezielle Fragen kommen hinzu: bei welcher Temperatur erreicht c sein Minimum? und wie grofs ist die mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen 0° und 100°? Auf die Hauptfrage ist bis jetzt noch keine genügende Antwort gefunden; die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte von c bei höheren Temperaturen unterscheiden sich in hohem Grade voneinander. Setzt man $c_0 = 1$, so erhielten z. B.:

Velten . . $c_{100} = 0{,}9846$ Dieterici . . $c_{100} = 1{,}0306$,

der Unterschied ist $4^1/_2$ Proz. Die Untersuchungen von Callendar und Barnes ergaben folgende Zahlen (von Griffiths auf das Wasserstoffthermometer reduziert) für E:

	Joule		Joule		Joule
5° . . .	4,2130	40° . . .	4,1769	75° . . .	4,1912
10° . . .	4,1999	45° . . .	4,1776	80° . . .	4,1946
15° . . .	4,1912	50° . . .	4,1785	85° . . .	4,1979
20° . . .	4,1851	55° . . .	4.1806	90° . . .	4,2014
25° . . .	4.1805	60° . . .	4,1828	95° . . .	4,2050
30° . . .	4,1780	65° . . .	4,1854	Mittel . .	4,1887
35° . . .	4,1774	70° . . .	4,1881		

Die Temperatur t, bei welcher c sein Minimum erreicht, ist wie stets in solchen Fällen sehr unsicher. Wir sahen oben, dafs aus den Rowlandschen Zahlen t nahe an 30° folgt. Callendar und Barnes fanden zuerst $t = 40°$, während (s. S. 181) Barnes später $t = 37{,}5°$ fand.

Für das Verhältnis der mittleren Wärmekapazität c_{0-100} des Wassers zwischen 0° und 100° zu dem Wert c_{15} bei 15° giebt Warburg folgende Zahlen:

Aus Versuchen von Ludin . . . . $\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1{,}0052$

Aus Versuchen von Dieterici . . . . $\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 1{,}0103$

Aus Versuchen von Joly und Griffiths . . . $\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0{,}9957$

Reynolds und Moorby geben als Mittelwert zwischen 0° und 100° den Wert $E = 4{,}1833$ Joule; nimmt man den Rowlandschen Wert für E bei 15°, so wird

$$\frac{c_{0-100}}{c_{15}} = 0{,}9988.$$

Griffiths führt eine Korrektion ein; er findet $E = 4{,}1836$ Joule und

$$\frac{c_{0-100}}{c_{17,5}} = 1{,}008.$$

Aus den Zahlen von Callendar und Barnes findet er den Mittelwert $E = 4{,}1854$ Joule. Barnes selbst findet, dafs $c_{0-100} = c_{16}$ sei Es scheint also festzustehen, dafs die mittlere Wärmekapazitä c_{0-100} des Wassers zwischen 0° und 100° äquivalent is 4,184 Joule, mit einem Fehler, der 0,05 Proz. nicht übersteigt und dafs c_{0-100} nahe gleich c_{16} ist.

IV. Welche Gröfse soll als Wärmeeinheit angenomme werden und welche Nomenklatur soll in der Kalorimetrie be nutzt werden? Griffiths hatte anfangs (1896) folgende Vorschläg gemacht:

1. Die mechanische Wärmeeinheit ist das Joul $= 10^7$ Erg. Diese Festsetzung ist offenbar rein theoretischer Natu

2. Die thermometrische Wärmeeinheit ist gleic 4,2 Joule.

3. Die Wärmemenge, welche 1 g Wasser von $9^1/_2{}^0$ bi $10^1/_2{}^0$ erwärmt, ist gleich der thermometrischen Wärme einheit.

Er schlug ferner vor, die Wärmemenge, welche 1 g Wasser u 1° erwärmt, als Therm zu bezeichnen; das Therm ist also eine Funk tion der Temperatur. Ein bestimmtes Normaltherm (standar therm) soll „Rowland" genannt werden. Nach dem Obigen wä ein Rowland gleich dem Therm von 10°.

Später (1901) hat aber Griffiths die obigen Vorschläge 2 und wesentlich modifiziert. Die neueren, oben besprochenen Untersuchunge führten ihn zu dem Resultat, dafs 4,2 Joule dem Therm von 7,5° ent spricht; diese Temperatur ist praktisch bedeutungslos, da sie zu tie liegt. Er liefs daher die „runde" Zahl 4,2 fallen und machte, statt 2 und 3, folgende neue Vorschläge (1901):

2. Die thermometrische Wärmeeinheit ist die Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 17° bis 18° nach der Pariser Wasserstoffskala erwärmt.

3. Diese Wärmeeinheit ist gleich 4,184 Joule.

4. Dieselbe Wärmeeinheit entspricht der mittleren Wärmekapazität des Wassers zwischen 0° und 100°.

Den Namen „Rowland“ gebraucht er hierbei nicht; doch scheint es ganz praktisch, die Namen Therm und Rowland (Therm von 17°) beizubehalten.

Die Wärmekapazität c des Wassers unter 0^0 ist zuerst von Tommasini und Cardani, und dann von Marinetti untersucht worden, und zwar von den ersteren bis zu -10^0, von letzterem bis -6^0. Beide Arbeiten ergaben, daſs c beim Sinken der Temperatur t unter 0^0 wächst. Die Zahlen von Marinetti zeigen eine recht gute Übereinstimmung mit der empirischen Formel von Bartoli und Stracciati, die auf S. 180 gegeben ist. Angenähert wächst c um 0,0005 bei einem Sinken der Temperatur t um 1^0 ($c = 1$ bei $t = 0^0$). Bei $t = -6{,}2^0$ ergiebt sich $c = 1{,}0032$. In neuester Zeit haben Barnes und Cooke (1902) c bis $-5{,}5^0$ bestimmt; sie fanden, daſs die Kurve, welche c zwischen 0^0 und 100^0 darstellt, sich unterhalb 0^0 regelmäſsig fortsetzt. Für $t = -5^0$ fanden sie $c = 1{,}0159$, wobei $c_{16} = 1$ angenommen war.

Die Wärmekapazität c, die wir bisher betrachtet haben, ist für feste und flüssige Körper als Wärmekapazität bei konstantem Drucke, entsprechend der Gröſse c_p für Gase, aufzufassen, da die Messungen von c bei fast konstantem Luftdruck ausgeführt werden. Die Berechnung der Wärmekapazität c_v bei konstantem Volumen geschieht für feste und flüssige Körper auf Grund einer theoretischen Formel, die weiter unten entwickelt werden wird. Zur Vervollständigung unserer Betrachtungen über die Wärmekapazität des Wassers wollen wir noch die Gröſse c_v für Wasser nach den Berechnungen von Bartoli und Stracciati anführen; es ist hier $c = 1$ (genauer $c_p = 1$) bei 15^0 gesetzt.

$t =$	0^0	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	35^0
$c_v =$	1,005 92	1,003 80	1,000 46	0,996 83	0,993 20	0,989 84	0,986 97	0,984 90

Bei 4^0 ist offenbar $c_v = c_p$; bei allen übrigen Temperaturen ist $c_v < c_p$, wie der Vergleich dieser Zahlen mit den früher angeführten, zeigt.

§ 3. **Methode von Lavoisier und Laplace.** Indem wir zu den Bestimmungsmethoden der Wärmekapazität der Körper übergehen, wollen wir zunächst nur diejenigen Methoden betrachten, welche bei festen und flüssigen Körpern angewandt werden.

Die Methode des Eisschmelzens, welche Lavoisier und Laplace benutzten, beruht auf der Messung der Wärme, die von einem Körper bei seiner Abkühlung abgegeben wird, indem die Menge des Eises (bei 0^0), die durch diese abgegebene Wärme geschmolzen wird, be-

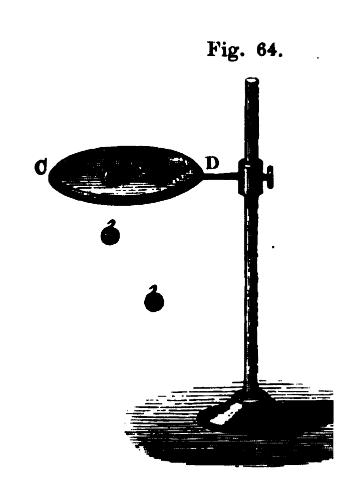
stimmt wird. Der Apparat von **Lavoisier** und **Laplace** besteh
drei metallischen Gefäfsen, die ineinander gestellt sind (Fig. 63)
dem inneren, aus Drahtgeflecht bestehenden Gefäfse c befindet sic
zu untersuchende Körper; die Temperatur desselben bezeichne
mit t, die gesuchte Wärmekapazität des **Körpers** mit c. Der Zwis
raum b zwischen diesem Gefäfse und dem nächsten, sowie aucl
Zwischenraum a sind mit zerstofsenem Eise angefüllt, welches auc
Deckel der beiden inneren Gefäfse bedeckt. Das Wasser, welche
beim Schmelzen des Eises bildet und durch e abfliefst, wird gew
Das Gewicht desselben sei p; die latente Schmelzwärme des **Eis**
80; folglich erhalten wir $ct = 80p$.

Dividiert man c durch das Gewicht des Körpers, so erhält
die **Wärmekapazität der Substanz**, aus welcher der Körpe

Fig. 63.



Fig. 64.



steht, falls er homogen ist. Das Eis in b mufs vorher mit Wasse
gefeuchtet werden; diese Methode ergiebt keine genauen Resultat
ist daher nur von historischem Interesse.

Die ungleiche Wärmekapazität verschiedener Substanzen zeig
hübsches Experiment von **Tyndall**: Auf eine Wachsplatte (Fig
werden Kugeln von gleichem Gewichte gelegt, die aus verschie
Metallen angefertigt und bis zu einer gleichen Temperatur e
sind. Das Wachs schmilzt unter den Kugeln, wobei die eiserne K
schneller als die übrigen durch die Wachsplatte durchsinkt und ni
fällt; etwas später folgt dieser dann die Kupferkugel; die Kuge
Zinn tritt mit dem unteren Teile aus der Wachsplatte heraus,
aber nicht durch: die Kugeln aus Wismut und Blei dringen we
als die übrigen in das Wachs ein, da sie eine geringere Wärmel
zität besitzen. Gegen diesen Versuch ist einzuwenden, dafs die Ku

welche von verschiedenem Volumen sind, bei gleich tiefem Eindringen in das Wachs eine ungleiche Menge desselben schmelzen. D. Latschinow hat daher die massiven Kugeln durch hohle ersetzt, wobei die Radien des Hohlraumes so gewählt sind, dafs alle Kugeln einen gleichen Radius der äufseren Oberfläche und gleiches Gewicht besitzen.

§ 4. Methode des Eiskalorimeters von Hermann und Bunsen. Diese Methode beruht ebenfalls auf der Messung der Eismenge, welche durch diejenige Wärme geschmolzen wird, welche der zu untersuchende Körper, nach Abkühlung von der uns bekannten Anfangstemperatur t^0 bis 0^0, abgiebt. Die Menge des geschmolzenen Eises wird indes nicht durch Wägung des sich bildenden Wassers, sondern durch Bestimmung der Volumverringerung, von der das Schmelzen des Eises begleitet ist, gemessen. Diese Volumabnahme v kann nach zwei Methoden bestimmt werden: direkt volumetrisch, oder durch Wägung des Quecksilbers, welches das sich bildende Volumen v anfüllt (Methode von Schuller und Wartha).

Wenn 1 g Eis bei 0^0 schmilzt, so erhält man eine Volumverringerung von 0,090 70 ccm; hierbei absorbiert das Eis 80,025 kleine Kalorien. Hieraus folgt, dafs die Verkleinerung w des Volumens, welche durch Zutritt einer kleinen Kalorie hervorgerufen wird, gleich

$$w = \frac{0{,}090\,70}{80{,}025} = 0{,}001\,133\,4 \text{ ccm ist.}$$

Wird eine Verringerung v des Volumens beobachtet, so ist die Zahl Q der kleinen Kalorien, die vom Körper abgegeben werden, gleich $v:w$; andererseits ist $Q = c_t t$, wo c_t die mittlere Wärmekapazität desselben zwischen 0^0 und t^0 bedeutet. Die Gleichung $c_t t = v:w$ ergiebt

$$c_t = \frac{v}{wt} = \frac{v}{0{,}001\,133\,4\,t} = \frac{882{,}304\,v}{t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hier ist v in Kubikcentimetern auszudrücken. Dividiert man c_t durch das Gewicht des Körpers (in Gramm), so erhält man die mittlere Wärmekapazität der Substanz, wenn der Körper homogen ist. Wird das Gewicht P des Quecksilbers bestimmt, welches das Volumen v anfüllt, so erhalten wir $P = v\delta$, wo δ die Dichtigkeit des Quecksilbers bedeutet.

Einer kleinen Kalorie entspricht das Gewicht $p = w\delta$, d. h.

$$p = 0{,}015\,44 \text{ g Quecksilber,}$$

wobei als kleine Kalorie 0,01 derjenigen Wärme angenommen ist, die 1 g Wasser von 0^0 bis 100^0 erwärmt. Es ist nun $Q = P : p = c_t t$, wonach

$$c_t = \frac{P}{pt} = \frac{P}{0{,}015\,44\,t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Nimmt man statt des zu untersuchenden Körpers zuerst Wa
so kann die Gröfse p auch direkt vorher bestimmt werden.

Bunsen hatte $p = 0{,}015\,41$ mg angenommen, während Vel
(1884) $p = 0{,}015\,47$ fand. Warburg glaubt jedoch, dafs die ob
von Schuller und Wartha angegebene Zahl den Vorzug verdi

Die Idee des Eiskalorimeters stammt von dem Moskauer Geleh
Hermann, welcher im Jahre 1834 in seiner Schrift „Über die Pro
tion, in der sich die Wärme mit chemischen Elementen verbind
den in Fig. 65 abgebildeten Apparat beschrieben hat. Den Hin

Fig. 65.

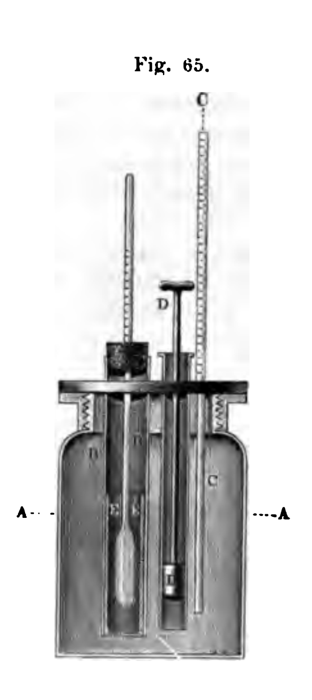
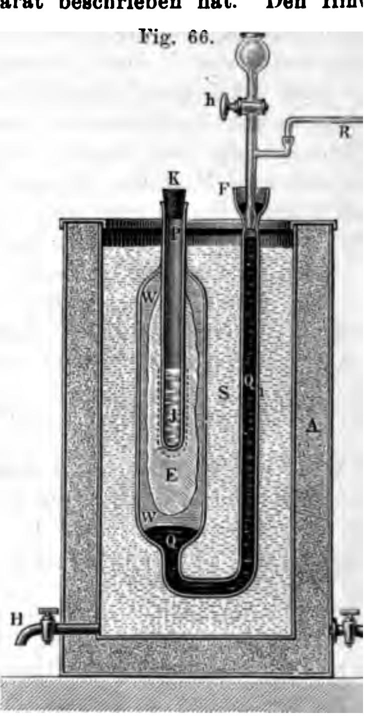


Fig. 66.



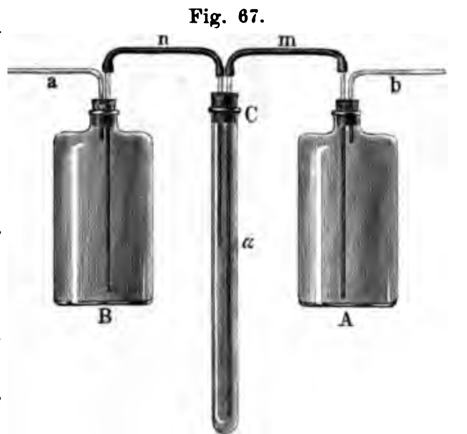
auf die Arbeit von Hermann, die Zeichnung und Beschreibung
Apparates entnehmen wir dem Werke von W. F. Luginin, ,
schreibung verschiedener Bestimmungsmethoden der Verbrennu
wärme organischer Verbindungen", Moskau 1894 (russ.), S. 73.

Der Apparat von Hermann bestand aus dem Glasgefäfs .
(Fig. 65), durch dessen Deckel der dünnwandige Messingcylinder ,
die Röhre mit dem Kolben *DD* und die mit einer Teilung verseh
und kalibrierte Röhre *CC* hindurchgehen. Das Gefäfs *AA* wird
einer Mischung von Eis und Wasser vollständig angefüllt. Der
untersuchende Körper wird im Gefäfse *EE* zunächst bis zur Tem
ratur, die das Thermometer zeigt, erwärmt und darauf schnell in

Gefäfs BB gebracht, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist. Der Kolben DD dient dazu, das Wasser vor Beginn des Experiments in CC auf den oberen Nullstrich einzustellen. Wenn der zu untersuchende Körper sich bis 0° abkühlt, so schmilzt ein Teil des Eises in AA und die entsprechende Verringerung v des Volumens äufsert sich in dem Sinken des Wasserniveaus in der Röhre CC.

Im Jahre 1847 wies Herschell, welcher die Arbeit von Hermann nicht kannte, auf eine ähnliche Bestimmungsmethode der Wärmekapazität hin, und endlich im Jahre 1870 konstruierte Bunsen sein Eiskalorimeter, welches in einer der späteren Formen in Fig. 66 dargestellt ist. Dasselbe besteht aus dem Glasreservoir WW, welches mit der Röhre QQF in Verbindung steht; das Reservoir WW ist mit reinem Wasser, die Röhre QQ mit Quecksilber gefüllt; letzteres füllt auch FhR an. In das Reservoir WW ist von oben her die offene Röhre PJ eingeschmolzen, welche durch den Pfropfen K verschlossen wird. Die horizontale Röhre R, welche in der Zeichnung nur zum Teil dargestellt ist, ist mit einer Skala versehen und sehr sorgfältig kalibriert. Mittels des Hahnes h kann Quecksilber hinzugeführt und auf diese Weise letzteres vor dem Versuche bis zum Nullstrich der Röhre R, d. h. bis zu dem Punkte, welcher sich in der Nähe des rechten Endes derselben befindet, eingestellt werden. Der ganze Apparat befindet sich in dem Gefäfse S, welches mit reinem Schnee oder mit einer Mischung von Wasser und Eis gefüllt ist. Das Gefäfs S befindet sich in einem zweiten Gefäfse A, welches schlechte Wärmeleiter oder gestofsenes Eis enthält.

Fig. 67.



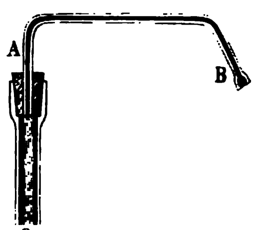
Es mufs zunächst ein Teil des Wassers in WW in Eis verwandelt werden. Zu diesem Zwecke genügt es, etwas Alkohol in die Röhre PJ zu giefsen und darauf ein Probiergläschen, welches eine Mischung von $CaCl_2$ und Schnee enthält, in dieselbe einzustellen. Nach einiger Zeit bildet sich die Eismasse E; darauf wird das Gläschen herausgenommen und die Röhre PJ mit Filtrierpapier abgetrocknet. Man kann auch anders verfahren, indem man eine Zeitlang durch PJ einen Strom abgekühlten Alkohols hindurchläfst. Hierzu dient der in Fig. 67 abgebildete Apparat. Die Röhre $C\alpha$ entspricht der Röhre PJ in Fig. 66; $C\alpha$ ist durch Pfropfen und Röhren mit den Gefäfsen A und B, wie

Fig. 67 zeigt, verbunden. Das Gefäfs A enthält Alkohol; das Gefäfs B ist anfangs leer; beide Gefäfse sind von einer Kältemischung (aus Kochsalz und Schnee) umgeben. Indem die Luft abwechselnd aus den Röhren a und b ausgesaugt wird, läfst man den kalten Alkohol mehrfach durch die Röhre $C\alpha$ durchströmen, bis sich um dieselbe die Eismasse E (Fig. 66) bildet. Ist die Bildung des Eises auf die eine oder andere Weise erreicht, so wird in PJ eine gewisse Menge Wasser eingegossen, infolgedessen sich um J eine dünne Wasserschicht bildet, welche mit WW in Verbindung steht. Auf den Boden von J wird ein Stück Watte gelegt, damit der untersuchte Körper beim Fallen in PJ



Fig. 68. Fig. 69.





nicht den Boden durchschlägt. Das in J eingegossene Wasser ist noch insofern von Nutzen, als die unteren Schichten desselben, durch Entziehung von Wärme aus dem zu untersuchenden Körper, sich anfänglich etwas erwärmen, jedenfalls aber weniger als bis auf 4^0. Sie bleiben daher unten und geben ihrerseits die aufgenommene Wärme an den Inhalt des Gefäfses WW ab.

Ist das Wasser in J eingegossen und das Quecksilber in R auf den gewünschten Teilstrich eingestellt, so läfst man den zu untersuchenden Körper, der vorher bis zu t^0 erwärmt worden ist, in PJ hineinfallen. Dann schmilzt ein Teil des Eises E, das Volumen wird geringer und das Ende des Quecksilberfadens verschiebt sich in R um n Teilstriche nach links. Ist das einem Teilstriche entsprechende Volumen gleich ω, so ist $v = n\,\omega$, und folglich erhalten wir nach Formel (9)

$$c_t = \frac{882{,}304\, n\,\omega}{t}.$$

Die Verbindung der breiten Röhre mit dem Kapillarrohr bei dem Apparate, den Bunsen benutzte, ist etwas anders konstruiert, als

Fig. 66 zeigt; die Kapillarröhre s (Fig. 68) ging durch den Pfropfen k, den man ein wenig heben oder senken, und dadurch das Ende des Quecksilberfadens in dem horizontalen Teile der Röhre s auf die gewünschte Anfangslage einstellen konnte. In diesem Apparat ist $\omega = 0{,}000\,077\,33$ ccm, so dafs c_t nach der Formel

$$c_t = \frac{0{,}068\,213\,n}{t}$$

berechnet wurde.

Die Empfindlichkeit des Bunsenschen Apparates ist sehr grofs; läfst man 0,4 g Messing, bis 37° erwärmt, in PJ hineinfallen, so bewirkt dies eine Verschiebung des Quecksilberfadens in R um 20,3 Teilstriche.

Schuller und Wartha haben die Konstruktion des Bunsenschen Kalorimeters abgeändert und unter anderem die horizontale Röhre R durch eine gebogene Röhre AB (Fig. 69) ersetzt; dieselbe wurde bis zum Ende B mit Quecksilber gefüllt und in eine flache Schale mit Quecksilber eingetaucht. Das Gewicht dieser Schale wurde vor und nach dem Versuche gemessen, wodurch das Gewicht P des vom Kalorimeter eingesaugten Quecksilbers bestimmt wurde. Die Formel (10) S. 187 giebt in diesem Falle die gesuchte Wärmekapazität c_t. Diese Methode ist, wie W. F. Luginin gezeigt hat, dreimal genauer als die Bunsensche.

Die Methode von Schuller und Wartha ist auch von v. Than benutzt worden, welcher die Konstruktion des Kalorimeters wesentlich abänderte. Weitere Modifikationen sind von Dieterici und Boys vorgenommen worden.

Bontschew hat darauf aufmerksam gemacht, dafs das Eiskalorimeter unter gewissen Umständen sehr unrichtige Resultate ergeben kann. Darauf hat Lindner (1903) gezeigt, wie man zu verfahren habe, um eine Reihe möglicher Fehlerquellen zu vermeiden und mit dem Eiskalorimeter unzweifelhaft richtige Resultate zu erhalten.

§ 5. Methode von Favre und Silbermann. Das Quecksilberkalorimeter der genannten Forscher ist in Fig. 70 (a. f. S.) dargestellt. Dasselbe besteht aus einem grofsen Gefäfse A von Gufseisen oder Glas, das mit einer horizontalen, geteilten und kalibrierten Glasröhre tt in Verbindung steht. Oberhalb befindet sich eine breite Röhre mit einem Stahlstempel, der ein Schraubengewinde trägt und mittels eines Griffes gehoben oder gesenkt werden kann. Seitwärts ist in das Innere des Gefäfses eine Metallröhre m eingesetzt, welche in der Fig. 71 (a. f. S.) besonders abgebildet ist. Innerhalb m befindet sich eine dünnwandige Glasröhre; der Zwischenraum enthält Quecksilber. Das Gefäfs wird vollständig mit Quecksilber gefüllt, welches auch in die Röhre tt hineinreicht. Mittels des Stahlkolbens wird zu

Beginn jedes Versuches das Quecksilber auf einen gewissen Teilstrich der Röhre *tt*, nicht weit von ihrem rechten Ende. eingestellt. Der

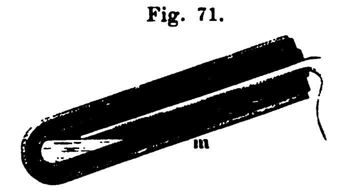


Fig. 71.

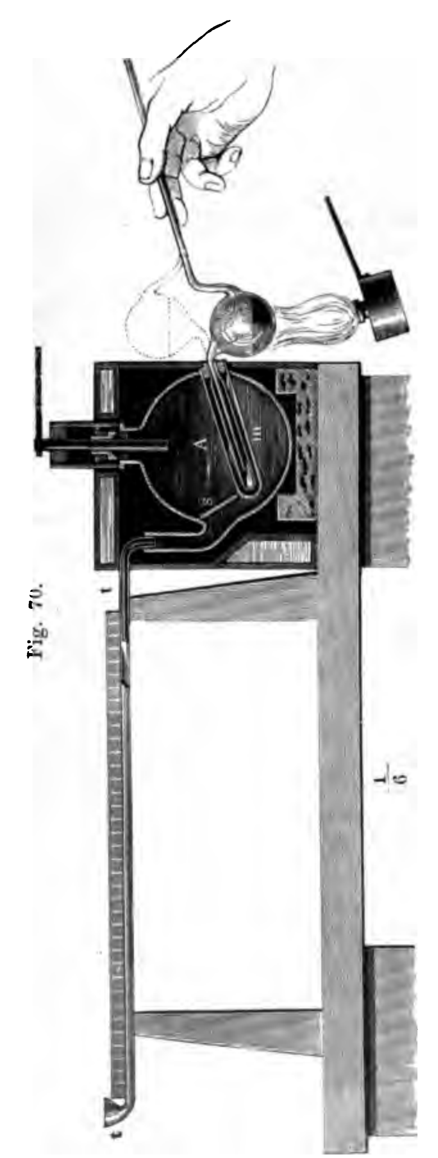


Fig. 70.

ganze Apparat wird in einen Kasten gestellt und von schlechten Wärmeleitern umgeben.

Führt man in die Röhre *m* einen Körper ein, der eine Wärmequelle bildet oder dessen Temperatur höher ist, als die des Quecksilbers in *A*, so dehnt sich das Quecksilber aus und das Ende des Quecksilberfadens in *tt* verschiebt sich nach links um eine gewisse Zahl von Teilstrichen, die wir mit *n* bezeichnen. Die Zahl der Teilstriche *N*, welche einer in der Röhre *m* frei gewordenen Kalorie entsprechen, mufs bekannt sein. Um *N* zu bestimmen, wird, wie Fig. 70 zeigt, in *m* das Ende einer Pipette eingeführt, welche eine bestimmte Menge Wasser enthält, das mittels eines Spirituslämpchens bis zum Siedepunkt erwärmt wird. Darauf wird die Pipette umgekehrt, indem man sie um die in das Kalorimeter eingeführte Röhre dreht (s. die punktierte Zeichnung), so dafs das Wasser sich in die Röhre *m* ergiefst. Sobald sich dieselbe abgekühlt hat, wird mittels eines kleinen Thermometers ihre Temperatur *t* und die Zahl n_0 der Teilstriche, um die sich das Quecksilber in *tt* verschoben hat, bestimmt; ist *p* das Gewicht des Wassers und *T* die Siedetemperatur, so hat das Wasser $p\ (T - t)$ Wärmeein-

heiten abgegeben. Hieraus folgt, dafs eine Wärmeeinheit eine Verschiebung des Quecksilbers in tt um

$$N = \frac{n_0}{p\,(T - t)}$$

Teilstriche bewirkt. Wenn sich das Quecksilber bei einem anderen Versuche um n Teilstriche verschoben hat, so folgt, dafs in der Röhre m eine Anzahl Q von Wärmeeinheiten frei geworden ist, welche gleich ist

$$Q = \frac{n}{N} = \frac{n\,p\,(T - t)}{n_0} \quad \text{. . . . . .} \quad (10, a)$$

Dieser Apparat kann zur Bestimmung der Wärmekapazität dienen, wenngleich die Bestimmung der Temperatur t, bis zu welcher sich der Körper in m abgekühlt hat, nicht immer bequem ist. Er diente hauptsächlich zu Messungen der Wärmemengen Q, welche bei verschiedenen Prozessen (z. B. chemischen) frei werden.

Jamin hat den Apparat von Favre und Silbermann abgeändert, indem er ihm eine bequemere Form gab. Das Kalorimeter von Jamin ist in seinem Cours de physique (z. B. 3. Aufl., Bd. II, 1878, S. 17*) beschrieben.

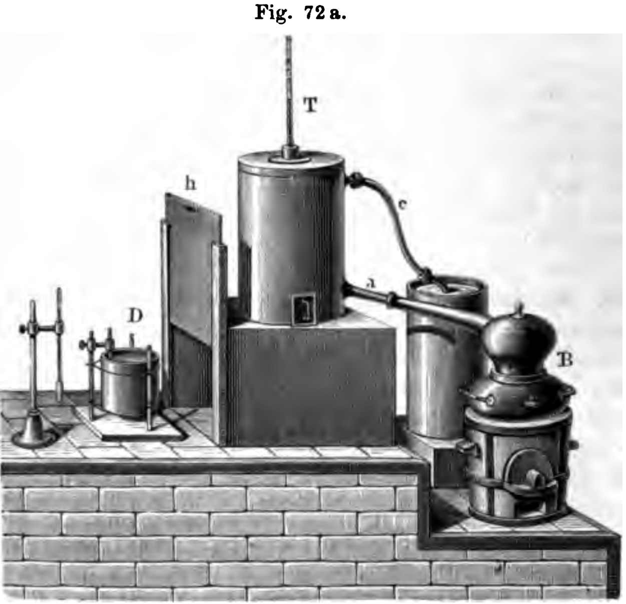
§ 6. Methode der Mischung. Die wichtigste von allen Bestimmungsmethoden der Wärmekapazität ist die Mischungsmethode, welche am häufigsten angewandt wird. Das Prinzip derselben ist folgendes. Das Kalorimeter besteht aus einem cylindrischen Metallgefäfse, in welches eine abgewogene Wassermenge p gegossen wird; im Wasser befinden sich Rührwerk und Thermometer. Der zu untersuchende Körper wird bis zu einer bestimmten Temperatur T erhitzt und dann möglichst rasch in das Wasser des Kalorimeters getaucht, das beständig umgerührt wird. Es sei t die Anfangstemperatur des Wassers und θ die Endtemperatur oder, wie man zu sagen pflegt, die Temperatur der Mischung. Bezeichnen wir mit x_θ^T die mittlere Wärmekapazität des Körpers zwischen θ^0 und T^0, mit c_t^θ die mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen t^0 und θ^0, mit c_1, c_2 und c_3 die Wärmekapazitäten des Kalorimetergefäfses, des Rührwerks und des Thermometers, mit c' die Wärmekapazität des Körbchens und des kleinen Gefäfses, in dem sich der zu untersuchende Körper befindet, wenn er pulverförmig oder flüssig ist; ist der Körper ein fester, so bedarf er keiner besonderen Hülle, folglich ist dann $c' = 0$. Weiter bezeichnen wir mit q diejenige Wärmemenge, welche das Kalorimeter, infolge der Ungleichheit seiner Temperatur und der der umgebenden Luft, von dem Moment an, wo die Temperatur t des Wassers bestimmt wurde, bis zu dem Moment, wo die Ablesung der Temperatur θ erfolgte, verlor. Bisweilen ist $T < t$ und $\theta < t$; dann kann q auch

eine negative Gröfse sein; bisweilen ist $q < 0$, obgleich $T > t$, dafür ist aber t viel kleiner als die Temperatur der Luft. Setzt man die vom Körper abgegebene und die vom Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge einander gleich, so erhält man die Gleichung

$$(x_\theta^T + c')\,(T - \theta) = (p\,c_t^\theta + c_1 + c_2 + c_3)\,(\theta - t) + q \quad (11)$$

Indem wir zunächst von den Bestimmungsmethoden einiger in dieser Gleichung enthaltenen Gröfsen, insbesondere der wichtigsten Gröfse q, absehen, wollen wir die Konstruktion einiger Kalorimeter betrachten. In Fig. 72a und 72b ist der Apparat von Regnault dargestellt, welcher aus dem Kalorimeter D und dem Apparate be-

Fig. 72 a.



steht, der zur Erwärmung des zu untersuchenden Körpers bis zur Temperatur T dient. Das Kalorimeter D besteht aus einem Messinggefäfs, das beim Apparate von Regnault mittels Schnüren zwischen drei Stäben aufgehängt wurde. Jetzt benutzt man solche Kalorimeter, welche aus mehreren ineinander gestellten Messinggefäfsen bestehen, zwischen denen sich eine Luftschicht befindet. In Fig. 73 ist die innere Einrichtung eines solchen Kalorimeters abgebildet; die Gefäfse sind durch dreieckige Holz- oder Korkstücke voneinander getrennt. Das Kalorimeter wird bisweilen noch in ein doppelwandiges Gefäfs gestellt, wobei der Zwischenraum zwischen den Wänden des letzteren mit Wasser angefüllt ist.

Das Kalorimeter D (Fig. 72a) wird durch die verschiebbare Wand

h von dem übrigen Teil des Apparates getrennt. Die Erwärmung des Körpers erfolgt durch Dämpfe siedenden Wassers, welche aus dem Destilliergefäfse *B* durch die Röhre *a* in den Erwärmungsapparat und sodann durch die Röhre *e* in ein Gefäfs mit Wasser gelangen. Der Erwärmungsapparat ist in einer besonderen Zeichnung in Fig. 72b dargestellt. Der zu untersuchende Körper *A* hängt an Schnüren im mittleren vertikalen Kanal des Apparates, und zwar, je nach seiner Art, wie oben erwähnt, in einer besonderen Hülle oder ohne dieselbe. Bisweilen wird die Temperatur *T* des Körpers mittels eines besonderen

Fig. 72b.

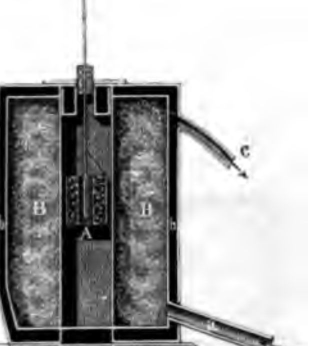
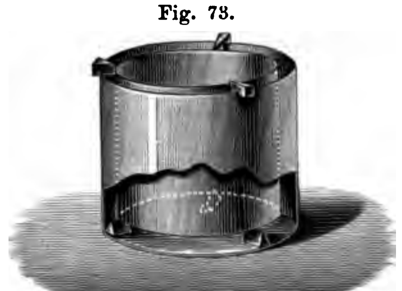


Fig. 73.

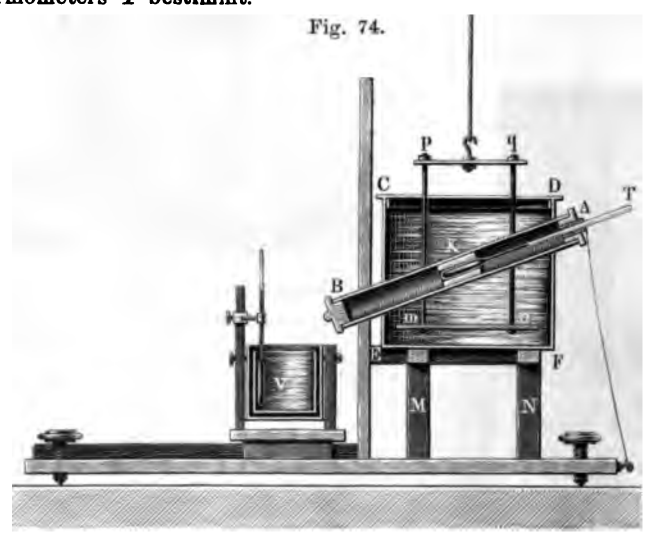


Thermometers bestimmt; sie kann aber auch mit Hülfe der Tabellen für die Siedetemperaturen des Wassers festgestellt werden, wenn der Luftdruck bekannt ist. Die Wasserdämpfe erfüllen den Raum *BB*, welcher von der äufseren Hülle *bb* durch eine Schicht, die aus einem schlechten Wärmeleiter besteht, getrennt ist. Nach genügender Erwärmung des Körpers wird die Wand *h* gehoben und das Kalorimeter unter den Erwärmungsapparat gebracht; darauf öffnet man den unteren Verschlufs der Röhre, läfst den Körper in das Kalorimeter fallen und rückt das letztere rasch zur Seite; dann wird die Wand *h* gesenkt, das Rührwerk (das in Fig. 72a nicht abgebildet ist) in Bewegung gesetzt und die Temperatur des Thermometers, welches sich im Wasser des Kalorimeters befindet, beobachtet.

Der beschriebene Apparat ist mehrfach abgeändert worden. So z. B. sind unter dem Kalorimeter Schlitten oder Schienen angebracht worden, um ihn bequemer auf die eine oder andere Seite rücken zu können. Er mufs von aufsen sorgfältig poliert sein, um den Verlust an Wärme durch Strahlung zu vermindern; es ist zweckgemäfs, seine äufsere Oberfläche zu vergolden.

Der Regnaultsche Apparat (Fig. 72a) gestattet die Erwärmung des Körpers nur bis zu einer gewissen Temperatur T, die nahe an 100° ist. Zur Bestimmung der mittleren Wärmekapazität für andere Temperaturintervalle konstruierte Regnault den in Fig. 74 dargestellten Apparat. Der zu untersuchende Körper K befindet sich in der geneigten Röhre AB, die von Wasser oder von einer Kältemischung umgeben ist; $pqmn$ stellt das Rührwerk, V das Kalorimeter dar. Durch Öffnen des Pfropfens B und durch Herablassen der Schnur, welche auf der rechten Seite zu sehen ist, läfst man den Körper K in das Kalorimeter fallen. Die Anfangstemperatur des Körpers wird mittels des hTermometers T bestimmt.

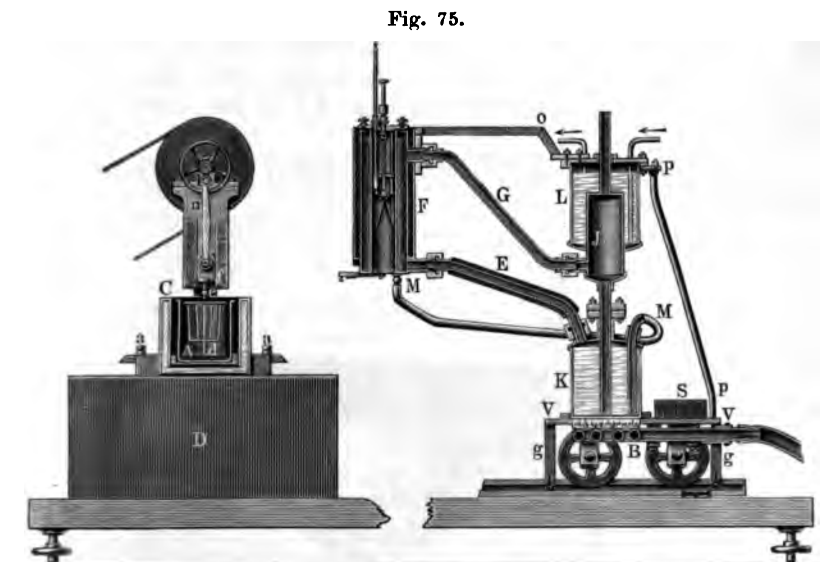
Fig. 74.



W. F. Luginin hat mehrere sehr bequeme Apparate konstruiert. Einer derselben unterscheidet sich dadurch von den bisher beschriebenen, dafs bei ihm nicht das Kalorimeter, sondern der Erwärmungsapparat verschoben wird. Dieser ist in einer neueren Form (vom Jahre 1896) in Fig. 75 abgebildet. Er dient speziell zur Bestimmung der Wärmekapazität von Flüssigkeiten zwischen der Temperatur, die ihren Siedepunkten nahe kommt, und der Zimmertemperatur. Die Erwärmung geschieht in Dämpfen verschiedener, entsprechend gewählter Flüssigkeiten. Das Kalorimeter A (von ungefähr 200 ccm Inhalt) ist auf einem Ebonitdreieck fest aufgestellt und befindet sich in einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten Gefäfse C. D stellt einen Holzblock dar, der auf Schraubenfüfsen ruht. Das Rührwerk besteht aus einer horizontalen Platte, die die Form eines nicht ganz geschlossenen Ringes hat; sie ist mit Öffnungen und einem Stabe versehen, in welchen ein Stück Elfenbein e eingesetzt ist. Bei f läfst sich der

Stab leicht an der Stange *n*, welche mittels des Excenters *l* in Bewegung gesetzt wird, befestigen; ein kleiner Elektromotor dreht das obere Rad. Innerhalb des Kalorimeters befindet sich ein Körbchen aus Drahtnetz, in den der zu untersuchende Körper hinabfällt; derselbe bleibt auf diese Weise im Zentrum des Kalorimeters und behindert dadurch nicht die Bewegung der Rührvorrichtung. Die Wärmekapazität c_4 dieses Drahtnetzes ist zu dem eingeklammerten Polynom auf der rechten Seite der Gleichung (11) hinzuzufügen. Der bewegliche Erwärmungsapparat ruht auf vier Rädern, die sich auf Schienen be-

Fig. 75.



wegen; die Stäbe *gg* sind ebenfalls mit kleinen Rädern versehen. Über der runden Öffnung der Plattform *VV* steht das Gefäfs *K* mit der Flüssigkeit, welche durch einen doppelten, ringförmigen Gasbrenner erhitzt wird. Die Dämpfe gelangen durch die Röhre *E* in den Raum, welcher den mittleren Kanal des Erwärmungsapparates *F* umgiebt, und dann durch *G* in den Kühlapparat *J*, von wo die Flüssigkeit nach *K* zurückfliefst; durch den Kühlapparat strömt kontinuierlich Wasser hindurch. Die Flüssigkeit, welche sich besonders zu Beginn des Versuches in *E* bildet, fliefst durch die Röhre *M* zum Boden des Gefäfses *K*. Die Röhre *E* und das Gefäfs *F* sind mit Filz und von aufsen mit einer vernickelten Messinghülle umgeben. Die Stäbe *o* und *pp* dienen dazu, dem ganzen Apparate mehr Festigkeit zu geben. Das Bleistück *S* dient als Gegengewicht.

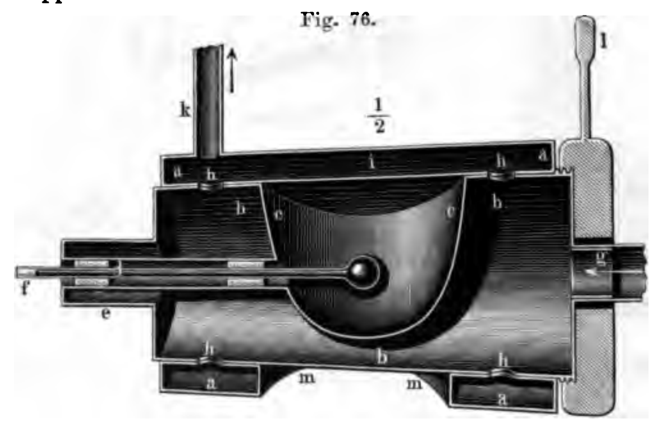
Der zu untersuchende Körper wird in den mittleren Kanal des

Erwärmungsapparates eingeführt, welcher von oben und unten geschlossen ist. Das untere Ende öffnet sich automatisch und momentan, um den Bruchteil einer Sekunde früher, als der von einer löffelförmigen Zange gehaltene Körper fällt; die Zange ist mit einem Stab verbunden, welcher durch den oberen Boden des mittleren Kanals herausragt. Drückt man den Knopf am oberen Ende des Stabes, so öffnet sich die Zange (in dieser Lage ist sie in der Zeichnung dargestellt) und der Körper fällt hinunter; gleichzeitig wird ein Schieber geöffnet, der den unteren Boden verschliefst.

Feste Körper werden direkt vermittelst der Zange festgehalten. Bei Flüssigkeiten werden eiförmige Glas- oder Silberhüllen benutzt. Zur Bestimmung der Temperatur, bis zu welcher der Körper erwärmt wird, dient ein besonderes Thermometer, das in der Zeichnung abgebildet ist.

Im Jahre 1901 brachte Luginin weitere Verbesserungen an seinem Apparate an.

Fig. 76.



In Fig. 76 ist ein Erwärmungsapparat von Neumann dargestellt, den Pape zu seinen Arbeiten benutzt hat. Er besteht aus dem doppelwandigen konischen Gefäfse *aaaa*, welches unten einen runden Ausschnitt *mn* und vier innere Öffnungen *hhhh* hat. Ein zweites konisches Gefäfs *bbb* befindet sich im ersteren; in das zweite Gefäfs ist ein Kessel *cc* angelötet, der um die Achse *fg* drehbar ist und ebenfalls vier Öffnungen *h* besitzt, die mit den Öffnungen des äufseren Gefäfses, bei der Lage, wie sie in der Zeichnung dargestellt ist, zusammenfallen. Durch die Achse geht das Thermometer *f*. Die Dämpfe gehen durch die Röhre *g* in das Gefäfs *bbb*, gelangen dann durch die Öffnungen *h* in das äufsere Gefäfs *a* und entweichen durch die Röhre *k*. Der zu untersuchende Körper befindet sich im Kessel *cc*. Sobald der Körper eine konstante Temperatur erreicht hat, wird der

innere Teil *bbb* um 180° gedreht, infolgedessen der Körper aus dem Kessel *cc* durch den Ausschnitt *mn* in das unter den Erwärmungsapparat gerückte Kalorimeter fällt.

Ein einfacher Erwärmungsapparat nebst Kalorimeter für Substanzen, die in geringer Menge vorhanden sind, ist von Kopp konstruiert worden.

N. A. Hesehus schlug im Jahre 1889 ein neues kalorimetrisches Prinzip vor, indem er ein Luftkalorimeter konstruierte. Das Prinzip desselben besteht in Folgendem: Das Kalorimeter, welches eine gewisse Menge Wasser enthält, wird in das Reservoir eines Luftthermometers, das mit einem Manometer versehen ist, hineingestellt. Der bis zur Temperatur T^0 erwärmte Körper wird in das Wasser des Kalorimeters, dessen Temperatur t^0 ist, gebracht; gleich darauf wird so viel kaltes Wasser zugegossen, dafs die Temperatur der Mischung gleich t bleibt, was sich aus der Unveränderlichkeit der Angaben des Manometers erkennen läfst. Wenn p das Gewicht, τ die Temperatur und c die Wärmekapazität des hinzugefügten Wassers (bei t^0) bedeutet, so erhält man die Wärmekapazität x des Körpers aus der Gleichung

$$x\,(T - t) = p\,c\,(t - \tau).$$

Das Gewicht des Wassers im Kalorimeter und die Wärmekapazität der verschiedenen Teile desselben braucht man nicht zu kennen. Der Apparat von N. A. Hesehus ist in Fig. 77 abgebildet. Die Methode von N. A. Hesehus ist von Waterman vervollkommt worden. W. Preobrashenski hat ein Differential-Luftkalorimeter konstruiert.

Fig. 77.



Um die Temperatur des Kalorimeters zu bestimmen, ist es bequem, ein nach dem Prinzip von Walferdin konstruiertes Thermometer (S. 56) zu benutzen, in welchem die Quecksilbermenge im unteren Reservoir geändert werden kann.

Eine äufserst wichtige Verbesserung ist von Jaeger und Steinwehr (1903) eingeführt. Dieselben zeigten, dafs die Genauigkeit der kalorimetrischen Messung sich erheblich steigern läfst, wenn die Temperatur des Kalorimeters nicht mit einem Quecksilber-, sondern mit

einem Platinthermometer gemessen wird. Aufserdem bestimmten sie den „Wasserwert" des Kalorimeters auf elektrischem Wege, indem sie die Erwärmung desselben durch einen elektrischen Strom mafsen.

Berthelot hat ein schraubenförmiges Rührwerk vorgeschlagen, das nicht gesenkt und gehoben zu werden braucht, sondern nur um die vertikale Achse gedreht wird.

Zur Bestimmung der Gröfsen c_1, c_2 und c' in der Gleichung (11) kann man Tabellen benutzen, welche die Wärmekapazität der Substanzen, aus denen das Kalorimeter, das Rührwerk und die Hülle bestehen, angeben; das Gewicht der einzelnen Teile mufs bekannt sein. Zur Bestimmung von c_1 und c_2 ist keine grofse Genauigkeit erforderlich. Die Wärmekapazität c_3 des Thermometers kann direkt bestimmt werden, indem man es erwärmt in ein besonderes kleines Kalorimeter taucht. Man kann c_3 auch nach der Formel $c_3 = 0{,}46\,v$ berechnen, wo v das Volumen des in das Kalorimeter getauchten Teiles des Thermometers bedeutet. Diese Formel ist darauf begründet, dafs die Einheiten des Volumens des Quecksilbers und des Glases zufällig fast die nämliche Wärmekapazität, etwa 0,46, besitzen. Das Volumen v wird aus der Zunahme des Gewichts eines Gläschens mit Wasser bestimmt, welches auf eine Wagschale gesetzt wird, wenn der Teil v des Thermometers ins Wasser gebracht wird.

Es ist zweckmäfsig, das Gewicht p des Wassers im Kalorimeter nach dem Versuche zu bestimmen (indem man es mit dem Körper zusammen wägt, dessen Gewicht bekannt ist), da bei dem Fallen des Körpers in das Wasser ein gewisser Verlust an Wasser, infolge des Aufspritzens desselben, nicht zu vermeiden ist.

Wir wenden uns nun der Frage bezüglich der Wärmemenge q zu, welche das Kalorimeter verliert, s. Gleichung (11) S. 194. Wir bemerken, dafs sich die Temperatur des Kalorimeters, die sich von t bis θ ändert, von der Temperatur τ der umgebenden Luft nicht mehr als um 5^0 unterscheiden darf; nur in dem Falle, wenn das Kalorimeter viel Wasser (500 bis 1000 g) enthält, ist eine gröfsere Differenz der Temperatur zulässig.

Rumford schlug folgende Methode zur Verringerung des Verlustes der Wärme q vor. Nehmen wir an, dafs durch Vorversuche oder durch angenäherte Berechnung für die zu gewärtigende Erwärmung $\theta - t$ eine gewisse Gröfse η erhalten worden sei. Man kühlt dann das Kalorimeter bis zur Temperatur $t = \tau - \frac{1}{2}\eta$ ab, so dafs seine Endtemperatur gleich $\theta = \tau + \frac{1}{2}\eta$ wird; auf diese Weise ist das Kalorimeter zu Beginn des Versuches um ebensoviel kälter als die umgebende Luft, um wieviel es zu Ende des Versuches wärmer als diese ist. Zuerst wird es Wärme aufnehmen, dann aber wieder abgeben. Diese beiden Wärmemengen sind indes nicht einander gleich, und q ist deshalb auch nicht gleich Null, da die Erwärmung des Kalorimeters

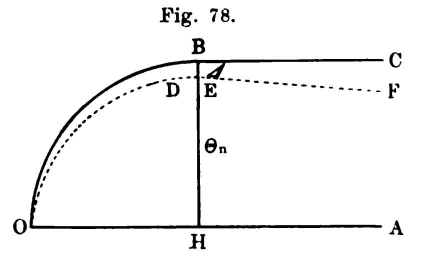
zuerst sehr schnell, späterhin aber viel langsamer vor sich geht. Die Wärmeabgabe an die Luft dauert viel länger an als die Wärmeaufnahme aus der Luft; daher ist $q > 0$. Es ist besser $t = \tau - \frac{2}{3}\eta$ zu wählen, damit man als Endtemperatur des Kalorimeters $\theta = \tau + \frac{1}{3}\eta$ erhält.

Aber auch diese Methode kann keine zuverlässige Resultate liefern, um so mehr, als der Begriff der Temperatur θ der Mischung sich in der Praxis als zu unbestimmt erweist. Bringen wir nämlich den erhitzten Körper in das Kalorimeter, in welchem das Wasser die Anfangstemperatur t besitzt, so steigt das in dieses Wasser getauchte Thermometer im allgemeinen zunächst sehr rasch, erreicht eine gewisse Maximaltemperatur und beginnt dann zu fallen. Dieses Fallen ist zuerst unregelmäfsig, wird aber von einem gewissen Momente an gleichmäfsig. Da wir es mit einer kontinuierlich sich ändernden Temperatur zu thun haben, so ist es schwierig, die Gröfse θ in der Gleichung (11) S. 194 zu wählen. Wir verfahren folgendermafsen: Wir bezeichnen mit Θ die Temperatur, bis zu welcher das Kalorimeter erwärmt werden würde, wenn dasselbe während des Versuches durch Leitung und Strahlung keine Wärme verlieren würde ($q = 0$). In diesem Falle nimmt die Gleichung (11) die Form

$$(x_\Theta^T + c')\,(T - \Theta) = (p\,c_t^\Theta + c_1 + c_2 + c_3)\,(\Theta - t)\;. \quad (12)$$

an, wobei es sich nur um die Bestimmung von Θ handelt. Zur Erklärung dieser Frage kann die Fig. 78 dienen, welche dem Lehrbuch von Müller-Pouillet-Pfaundler entnommen ist. Nehmen wir an, dafs die Ordinaten der Kurve OBC (die Abscissenachse befindet sich unterhalb OA) diejenigen Temperaturen des Kalorimeters als Funktionen der Zeit darstellen, welche bei völligem Fehlen eines Wärmeverlustes durch Ausstrahlung beobachtet wurden. Die Kurve steigt zunächst an und verläuft, von einem gewissen Punkte B an, parallel zur Abscissenachse. Die Ordinaten aller Punkte der Geraden BC stellen offenbar die gesuchte Temperatur Θ dar. Die Kurve $ODEF$ drückt den beobachteten Gang der Temperatur aus. Das Maximum in D entspricht dem Momente, in dem das Kalorimeter so viel Wärme von dem in ihn eingeführten Körper erhält, als er durch Strahlung verliert. Von diesem Momente an übertrifft der Verlust die Zufuhr, und von dem Punkte E an erhält man den Teil der Kurve EF, welchen man als Gerade ansehen kann; hier ist die Wärmezufuhr gleich Null, und das Kalorimeter kühlt sich zusammen mit dem Körper regel-

Fig. 78.



mäfsig ab. Aus der Zeichnung geht klar hervor, dafs die beobachtete Maximaltemperatur (Ordinate des Punktes D) in keinem Falle zur Bestimmung der Gröfse Θ, der Ordinate des Punktes B, dienen kann. Bezeichnen wir mit θ_n die Ordinate des Punktes E, d. h. die beobachtete Anfangstemperatur in der Reihe der gleichmäfsig abnehmenden Temperaturen; es sei ferner $BE = \varDelta$ die Temperaturabnahme des Kalorimeters infolge der Strahlung und Verdunstung von dem Momente an, in dem der Körper in dasselbe getaucht wird, bis zu dem Momente der Ablesung der Temperatur θ_n. Wir erhalten dann offenbar

$$\Theta = \theta_n + \varDelta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wobei es sich nur darum handelt, die Gröfse $\varDelta$ zu bestimmen. Wir wollen zwei Methoden zur Bestimmung von $\varDelta$ betrachten.

Bei der Methode I sind Beobachtungen der Temperatur τ der umgebenden Luft notwendig. Wir wollen die Zeit OH als erste Periode, die Zeit nach H als zweite Periode bezeichnen; wir beobachten die Angaben des Thermometers von dem Momente an, wo der erwärmte Körper eingeführt wird, in gleichen Zeitintervallen, z. B. je nach den Umständen, alle 10, 20, 30 oder 60 Sekunden; ein solches Zeitintervall bezeichnen wir mit σ. Die in der ersten Periode beobachteten Temperaturen bezeichnen wir mit $\theta_0, \theta_1, \theta_2 \ldots, \theta_{n-1}, \theta_n$, so dafs $\theta_0 = t$ die Temperatur des Kalorimeters in dem Moment des Eintauchens des Körpers, θ_n aber die Ordinate des Punktes E ist. Die Temperaturen in der zweiten Periode bezeichnen wir mit $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2 \ldots, \vartheta_{m-1}, \vartheta_m$; offenbar ist $\vartheta_0 = \theta_n$ und nach dem Obigen

$$\vartheta_0 - \vartheta_1 = \vartheta_1 - \vartheta_2 = \cdots = \vartheta_{m-1} - \vartheta_m = \eta,$$

wo η die beobachtete Temperaturabnahme im Laufe der gleichen Zeiträume σ bedeutet.

Bezeichnen wir ferner mit $\tau_1, \tau_2, \ldots \tau_n$ die beobachteten Temperaturen der umgebenden Luft in den Momenten, die innerhalb der Intervalle σ der ersten Periode liegen, mit τ die mittlere Temperatur der Luft während der zweiten Periode und schliefslich mit ϑ das Mittel aus den Gröfsen ϑ_0 bis ϑ_m.

Da in der zweiten Periode der Überschufs der Temperatur des Kalorimeters über der Temperatur der Luft, welcher gleich $\vartheta - \tau$ ist in der Zeit σ die Temperaturerniedrigung η des Kalorimeters hervorrief, so folgern wir, dafs ein Überschufs von 1^0 in der Zeit σ eine Erniedrigung

$$\varrho = \frac{\eta}{\vartheta - \tau},$$

ein Überschufs von x^0 aber eine Erniedrigung von $\varrho\, x^0$ bewirken würde. Die Gröfsen

$$\frac{\theta_0 + \theta_1}{2} - \tau_1,\ \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} - \tau_2,\ \frac{\theta_2 + \theta_3}{2} - \tau_3 \cdots,\ \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \tau_n \quad (14$$

stellen den mittleren Überschufs für die Intervalle σ der ersten Periode dar; multipliziert man diese Differenzen mit ϱ, so erhält man die Temperaturverluste des Kalorimeters für die einzelnen Intervalle σ; nimmt man dann die Summe dieser Verluste, so finden wir die gesuchte Gröfse $\varDelta$, die in (13) enthalten und dem Gesamtverluste der Temperatur des Kalorimeters für die erste Periode gleich ist. Wir erhalten also

$$\varDelta = \left(\frac{\theta_0 + \theta_1}{2} - \tau_1 + \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} - \tau_2 + \cdots + \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \tau_n\right) \frac{\eta}{\vartheta - \tau} \cdots$$

Setzen wir diesen Ausdruck in (13) ein, so finden wir Θ, welches in der Gleichung (12) enthalten ist.

Wir führen hier ein von Pfaundler gegebenes Beispiel an. In demselben ist $t = 10^0$; $n = 10$, $m = 5$; $\sigma = 1$ Min. Die Beobachtungen und die Resultate sind in nachstehender Tabelle gegeben:

Zeit	Ablesung am Thermometer des Kalorimeters	Mittlere Temperaturen in den Intervallen σ	Mittlere Temperatur der Luft	„Überschüsse"	Berechneter Temperaturverlust
0	$\theta_0 = t = 10{,}00$	10,90	$\tau_1 = 12{,}05$	$-1{,}15$	$-0{,}023$
1. Periode 1	$\theta_1 = 11{,}80$	12,25	$\tau_2 = 12{,}05$	$+0{,}20$	$+0{,}040$
2	$\theta_2 = 12{,}70$	13,05	$\tau_3 = 12{,}05$	1,00	0,020
3	$\theta_3 = 13{,}40$	13,65	$\tau_4 = 12{,}05$	1,60	0,032
4	$\theta_4 = 13{,}90$	14,08	$\tau_5 = 12{,}05$	2,03	0,041
5	$\theta_5 = 14{,}25$	14,38	$\tau_6 = 12{,}05$	2,38	0,047
6	$\theta_6 = 14{,}50$	14,55	$\tau_7 = 12{,}05$	2,50	0,050
7	$\theta_7 = 14{,}60$	14,63	$\tau_8 = 12{,}03$	2,60	0,052
8	$\theta_8 = 14{,}65$	14,62	$\tau_9 = 12{,}02$	2,60	0,052
9	$\theta_9 = 14{,}63$	14,62	$\tau_{10} = 12{,}02$	2,60	0,052
					$\varDelta = 0{,}396$
2. Periode 10	$\theta_{10} = \vartheta_0 = 14{,}60$				
11	$\vartheta_1 = 14{,}55$				
12	$\vartheta_2 = 14{,}50$	$\vartheta = 14{,}50$ $\eta = 0{,}05$	$\tau = 12{,}00$	$\vartheta - \tau = 2{,}50$	$\varrho = \frac{\eta}{\vartheta - \tau} = 0{,}02^0$
13	$\vartheta_3 = 14{,}45$				
14	$\vartheta_4 = 14{,}40$				

In der zweiten Periode beträgt die Erniedrigung in einer Minute $0{,}05^0$ bei einem mittleren Überschufs $\vartheta - \tau = 2{,}50^0$; hiernach ist die Erniedrigung ϱ bei einem Überschufs von 1^0 $\varrho = 0{,}02^0$. Multipliziert man die „Überschüsse", d. h. die Gröfsen (14), welche in der fünften Spalte gegeben sind, mit ϱ, so erhält man die Zahlen in der letzten Spalte, d. h. die Temperaturverluste im Laufe von zehn Intervallen der ersten Periode. Die Summe derselben bildet die gesuchte Gröfse

$\Delta = 0{,}396^0$. In dem oben betrachteten Falle ist $\theta_n = \theta_{10} = 14{,}60^0$, folglich ist die gesuchte Gröfse $\Theta = 14{,}60^0 + 0{,}396^0 = 15{,}00^0$.

Die Methode II stammt von Regnault und ist zuerst von Pfaundler publiziert worden. Diese Methode ist die exakteste und hat noch den Vorzug, dafs sie keine Beobachtungen der Temperatur der umgebenden Luft erfordert. Die Temperatur des Kalorimeters mufs im Laufe einer gewissen Zahl k von Zeitintervallen σ noch vor dem Eintauchen des Körpers beobachtet werden, so dafs sich im ganzen drei Perioden ergeben, die aus $k + n + m$ gleichen Zeitintervallen bestehen. Die in der ersten Periode beobachteten Temperaturen bezeichnen wir mit $t_0, t_1, t_2 \ldots, t_{k-1}$; die letzte Temperatur der ersten Periode $t_k = t = \theta_0$ kann nicht beobachtet werden, sondern ergiebt sich durch Berechnung. Die Temperaturen t_i und ϑ_i in der ersten und dritten Periode stellen arithmetische Progressionen dar. Weiter setzen wir

$$t_0 - t_1 = t_1 - t_2 = t_2 - t_3 = \cdots = t_{k-2} - t_{k-1} = \eta_1 = \frac{t_0 - t_{k-1}}{k-1},$$

$$\vartheta_0 - \vartheta_1 = \vartheta_1 - \vartheta_2 = \vartheta_2 - \vartheta_3 = \cdots = \vartheta_{m-1} - \vartheta_m = \eta_2 = \frac{\vartheta_0 - \vartheta_m}{m}.$$

Die Temperatur t des Wassers im Momente des Eintauchens des erwärmten Körpers wird nach der Formel

$$t = t_k = \theta_0 = t_{k-1} - \frac{t_{k-1} - t_0}{k-1} = t_{k-1} - \eta_1 \quad . \quad (15)$$

berechnet. Es sei jetzt t' das Mittel aus den Gröfsen $t_0, t_1, t_2 \ldots t_{k-1}, t_k$ und ϑ' das Mittel aus den Gröfsen $\vartheta_0, \vartheta_1, \vartheta_2 \ldots \vartheta_{m-1}, \vartheta_m$.

Der Änderung der Temperatur von t' bis ϑ' entspricht die Änderung des Temperaturverlustes während eines Zeitintervalles σ, welcher der Differenz der Gröfsen η_1 und η_2 gleich ist. Hieraus folgt, dafs, wenn sich die Temperatur des Kalorimeters um 1^0 ändert, der Temperaturverlust sich für die Zeit σ um die Gröfse

$$\varrho = \frac{\eta_2 - \eta_1}{\vartheta' - t'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

ändern wird.

Wenn die Temperatur des Kalorimeters für ein beliebiges Intervall beispielsweise z^0 beträgt, d. h. die mittlere Temperatur t' um $z - t'$ Grade übersteigt, so mufs der Verlust η_z der Temperatur in der Zeit σ den Verlust η_1 bei der Temperatur t' um die Gröfse $(z - t')\varrho$ übertreffen, d. h. der Verlust η_z mufs gleich sein

$$\eta_z = \eta_1 + (z - t')\varrho = \eta_1 + \frac{\eta_2 - \eta_1}{\vartheta' - t'}(z - t'). \quad . \quad (17)$$

Die Formel (17) benutzen wir zur Berechnung der Temperaturverluste in verschiedenen Intervallen der zweiten Periode, während welcher die Temperaturen

$$\frac{\theta_0+\theta_1}{2},\ \frac{\theta_1+\theta_2}{2},\ \frac{\theta_2+\theta_3}{2},\ \ldots\ \frac{\theta_{n-1}+\theta_n}{2} \quad . \quad . \quad (18)$$

betragen, wobei $\theta_0 = t_k = t$. Setzt man diese Ausdrücke in (17) statt t ein, so erhält man die Temperaturverluste, deren Summe die gesuchte Gröfse Δ in (13) bildet. Auf diese Weise ergiebt sich leicht

$$\Delta = (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \cdots + \theta_{n-1} + \frac{\theta_n + \theta_0}{2} - nt')\frac{\eta_2 - \eta_1}{\vartheta' - t'} + n\eta \quad (19)$$

Diese Formel wird bisweilen als Regnault-Pfaundlersche bezeichnet.

Wir wollen hier ein Beispiel für die Berechnung der Gröfse Δ geben. Die erste Periode bestand aus 10 Intervallen σ; im Laufe der ersten 9 Intervalle stieg die Temperatur regelmäfsig von 14,645° auf 14,660°; hiernach ist

$$\eta_1 = \frac{14{,}645 - 14{,}660}{9} = -0{,}0017^0.$$

Die Formel (15) ergiebt

$$t = \theta_0 = 14{,}660 + 0{,}0017 = 14{,}662.$$

In der zweiten Periode wurden die Temperaturen

$$\theta_0 = 14{,}662,\ \theta_1 = 15{,}08,\ \theta_2 = 17{,}92,\ \theta_3 = 18{,}06,\ \theta_4 = 18{,}065,$$
$$\theta_5 = 18{,}065$$

beobachtet (die erste von ihnen ist soeben von uns berechnet worden).

Darauf begann die dritte Periode, und die Temperatur fiel im Laufe von sechs Intervallen von $\vartheta_0 = \theta_5 = 18{,}065$ bis $\vartheta_6 = 18{,}02$. Hiernach erhalten wir

$$\eta_2 = \frac{18{,}065 - 18{,}02}{6} = +\ 0{,}0075^0.$$

Die mittleren Temperaturen des ersten und dritten Intervalls sind

$$t' = 14{,}65^0 \qquad \vartheta' = 18{,}04^0.$$

Setzt man die gefundenen Gröfsen und $n = 5$ in (19) ein, so erhält man

$$\Delta = (15{,}08 + 17{,}92 + 18{,}06 + 18{,}065 + \frac{18{,}065 + 14{,}662}{2}$$
$$- 5 \times 14{,}65)\ \frac{0{,}0075 + 0{,}0017}{18{,}04 - 14{,}65} - 5 \times 0{,}0017$$

oder $\Delta = 0{,}0245$. Schliefslich ergiebt (13)

$$\Theta = 18{,}065 + 0{,}0245 = 18{,}0895.$$

Pfaundler rät, das Kalorimeter vor dem Versuch so weit abzukühlen, dafs die Temperatur in allen drei Perioden steigt. In neuester Zeit haben sich Holbein und besonders Wadsworth (1897) mit der Frage bezüglich der Abkühlung des Kalorimeters beschäftigt.

Marignac hat eine abgeänderte Mischungsmethode für **Flüssigkeiten** vorgeschlagen; diese Methode ist z. B. von **Perrot** angewandt worden.

§ 7. Methode der Erkaltung. Die Formel, welche die Temperatur eines erkaltenden Körpers als Funktion der Zeit bestimmt, werden wir weiter unten entwickeln. Wir können indes schon jetzt diese Formel benutzen, um so mehr, als das Resultat, zu dem sie führt, sich a priori als recht wahrscheinlich und anschaulich erweist. Wir bringen einen Körper, dessen Oberfläche s und dessen Temperatur t_0 ist, in einen Raum, dessen Temperatur τ beträgt, und rechnen die Zeit z von diesem Momente an. Es sei ferner c die Wärmekapazität des Körpers und h das Strahlungsvermögen seiner Oberfläche, das durch die Wärmemenge gemessen wird, welche von einer Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit ausgestrahlt wird, wenn die Differenz zwischen der Temperatur des Körpers und derjenigen des umgebenden Raumes 1° beträgt. Nach Ablauf der Zeit z, gerechnet vom Beginn der Abkühlung des Körpers, wird die Temperatur desselben gleich

$$t = \tau + (t_0 - \tau)\, e^{-\frac{sh}{c} z} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (20)$$

sein, wo e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet. Nach der Formel (20) ist $t = t_0$ bei $z = 0$, und $t = \tau$ bei $z = \infty$. Für einen zweiten Körper erhalten wir dieselbe Temperaturerniedrigung von t_0 bis t in der Zeit z_1, welche durch die Formel

$$t = \tau + (t_0 - \tau)\, e^{-\frac{s_1 h_1}{c_1} z_1}$$

bestimmt wird, wo s_1, h_1 und c_1 die Oberfläche, das Strahlungsvermögen und die Wärmekapazität des zweiten Körpers bedeuten. Aus den beiden letzten Formeln ergiebt sich

$$\frac{s h z}{c} = \frac{s_1 h_1 z_1}{c_1}, \quad \text{wonach} \quad \frac{c}{c_1} = \frac{s h z}{s_1 h_1 z_1}.$$

Wenn die Oberflächen beider Körper ihren Dimensionen und physikalischen Eigenschaften nach gleich sind, so ist $h = h_1$, $s = s_1$ und folglich

$$\frac{c}{c_1} = \frac{z}{z_1},$$

d. h. die Wärmekapazitäten der Körper sind proportional der Zeit, welche zur gleichen Abkühlung der Körper von t_0 bis t erforderlich ist; dies Resultat ist leicht verständlich, da bei gleichen t_0 und t die Wärmekapazitäten c und c_1 den Wärmemengen q und q_1 proportional sind, welche die Körper durch Strahlung verlieren müssen.

Um zu bewirken, dafs $s = s_1$ und $h = h_1$, müssen beide Körper nacheinander in dasselbe dünnwandige Metall- oder Glasgefäfs gebracht

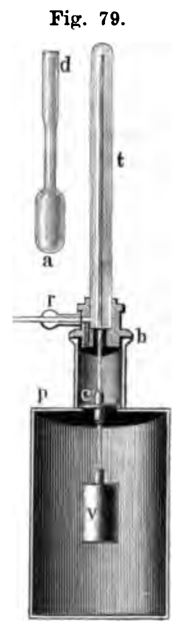
und in diesem die Erkaltung beobachtet werden. Wenn γ die Wärmekapazität des Gefäfses ist, so mufs in (20) $c + \gamma$ statt c gesetzt werden; statt c_1 erhalten wir $c_1 + \gamma$, so dafs die letzte Gleichung folgende Form annimmt

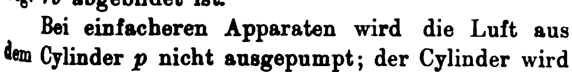
$$\frac{c + \gamma}{c_1 + \gamma} = \frac{z}{z_1}, \quad \text{wonach} \quad c_1 = \frac{z_1}{z} c + \frac{z_1 - z}{z} \gamma \,. \quad . \quad (21)$$

Ist der zweite Körper homogen, so erhält man die Wärmekapazität der Substanz, wenn man c_1 durch das Gewicht des Körpers dividiert.

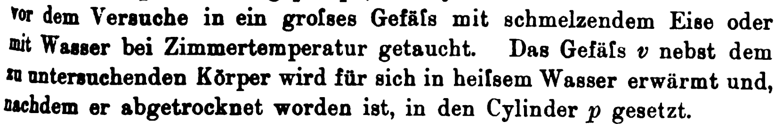
Die Erkaltungsmethode wurde im Jahre 1796 von Tobias Mayer vorgeschlagen; sie ist von Dulong und Petit, Delarive und Marcet und insbesondere von Regnault angewandt worden. Der Regnaultsche Apparat ist in Fig. 79 abgebildet. Der zu untersuchende Körper füllt (in Pulverform) den vergoldeten silbernen Cylinder v an, in welchem sich das Reservoir des Thermometers befindet. Der Cylinder v befindet sich in einem von innen geschwärzten Metallcylinder p, welcher während des Versuches von schmelzendem Eise oder von Wasser von konstanter Temperatur umgeben ist. Mittels der Röhre r wird die Luft aus dem Gefäfse p mehrmals ausgepumpt und letzteres wieder mit trockener Luft von Neuem gefüllt. Schliefslich wird dann durch nochmaliges Auspumpen die Luft im Gefäfse soweit verdünnt, dafs der Druck der zurückgebliebenen völlig trockenen Luft nicht mehr als 1 mm beträgt. Der ganze Apparat wird zunächst in warmes Wasser getaucht; sobald das Thermometer in v einen festen Stand angenommen hat, wird der Apparat aus dem Wasser herausgenommen und in ein kälteres Medium (gewöhnlich in schmelzendes Eis) gebracht und dann die Temperaturabnahme in gleichen Zeitintervallen beobachtet. Wiederholt man diesen Versuch mit einer bestimmten Gewichtsmenge Wasser in v, so erhält man c und folglich nach (21) c_1. Zur Untersuchung von Flüssigkeiten kann man, statt des Gefäfses v das Glasgefäfs *ad* benutzen, welches in Fig. 79 abgebildet ist.

Fig. 79.





Bei einfacheren Apparaten wird die Luft aus dem Cylinder p nicht ausgepumpt; der Cylinder wird vor dem Versuche in ein grofses Gefäfs mit schmelzendem Eise oder mit Wasser bei Zimmertemperatur getaucht. Das Gefäfs v nebst dem zu untersuchenden Körper wird für sich in heifsem Wasser erwärmt und, nachdem er abgetrocknet worden ist, in den Cylinder p gesetzt.



Die Erkaltungsmethode liefert nicht zuverlässige Resultate, und zwar aus verschiedenen Gründen. Es erweist sich nämlich, dafs bei

pulverförmigen Körpern die Geschwindigkeit der Abkühlung von der Dichtigkeit derselben abhängt, d. h. von der Art und Weise des Einschüttens (je nachdem es zusammengepreſst wird oder nicht). Ferner giebt das Thermometer die Temperatur der zentralen Teile der zu untersuchenden Substanz an; leitet letztere die Wärme schlecht, so kann sich diese Temperatur wesentlich von der Temperatur der Oberfläche unterscheiden, und in diesem Falle ergeben unsere Formeln keine genauen Resultate. Weiter ist in Betracht zu ziehen, daſs der Wärmeverlust beim erkaltenden Körper nicht allein durch Strahlung, sondern auch durch Luftströmungen erfolgt, welche durch die Differenz zwischen den Temperaturen von v und p, d. h. durch die sogenannte Konvektion hervorgerufen werden; auſserdem findet auch eine direkte Leitung der Wärme durch die Luft statt. Die Konvektion kann man verringern, indem man die Luft verdünnt; das Wärmeleitungsvermögen der letzteren ändert sich aber durch die Verdünnung nicht, wie wir weiter unten sehen werden. Hirn wandte die Erkaltungsmethode zur Bestimmung der Wärmekapazität von Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen an. Die Formel (20) ist nicht verwendbar, wenn die Differenz zwischen der Temperatur des Körpers und derjenigen des umgebenden Raumes groſs ist; Hirn drückte daher die Temperatur t des erkaltenden Körpers durch eine gewisse empirische Funktion der Zeit z aus, die er aus den Beobachtungen bestimmte: hieraus bestimmte er die Geschwindigkeit v der Abkühlung nach der Formel $v = \frac{dt}{dz}$ für verschiedene Temperaturen t. Wenn für einen zweiten, in dieselbe Hülle gebrachten Körper bei der gleichen Temperatur t die Geschwindigkeit der Abkühlung gleich v_1 ist, so erhalten wir $(c + \gamma) v = (c_1 + \gamma) v_1$, wo c, c_1 und γ dieselbe Bedeutung wie vorhin besitzen.

Regnault konstruierte ein sogenanntes Thermokalorimeter, das ebenfalls zur Bestimmung der Wärmekapazität von Körpern nach der Erkaltungsmethode diente. Regnault hat keine genauere Beschreibung dieses Apparates gegeben; man findet sie aber in „Cours de physique“ von Jamin und Bouty, 3. Ausg., Bd. II, S. 29.

Eine interessante Modifikation der Abkühlungsmethode hat Tereschin (1899) angegeben; dieselbe ist für Metalldrähte anwendbar. Der horizontal ausgestreckte Draht wird elektrisch geglüht; ein in seiner Mitte angebrachtes Gewicht giebt durch seine Senkung ein Maſs für die Temperatur des Drahtes. Aus der Abkühlungsgeschwindigkeit nach Öffnen des Stromes kann die Wärmekapazität gefunden werden. Nach dieser Methode haben Frl. Sserdobinskaja und Frl. Emeljanowa die Wärmekapazität von Pt und Au bestimmt.

§ 8. Methode der Kondensation der Dämpfe. Bringt man einen Körper, dessen Wärmekapazität c und dessen Temperatur t ist,

en Raum, welcher mit gesättigten Dämpfen einer beliebigen gkeit, deren Temperatur $T > t$, gefüllt ist, so wird sich ein Teil ampfes in flüssiger Form auf der Oberfläche des Körpers solange geschlagen, bis der Körper die Temperatur T angenommen hat. hnet man die latente Verdampfungswärme mit λ und das Gewicht ch bildenden Flüssigkeit mit p, so hat der Körper $p\,\lambda$ Wärmeten aufgenommen, und folglich ist

$$c\,(T - t) = p\,\lambda \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Venn T, t und λ bekannt sind, so läfst sich c bestimmen, indem ie Zunahme des Gewichtes p des in die Dämpfe gebrachten Körpers

Hierauf beruhen die Dampfkalorimeter, welche gleichzeitig oly und Bunsen vorgeschlagen wurden. Joly hat auch ein ntialdampfkalorimeter konstruiert, von dem weiter unten die sein wird. Weitere Vervollkommnungen des Dampfkalorimeters von Wirtz, Schtschukarew und Hart vorgenommen worden; iem etwas anderem pe beruht der at von Neesen.

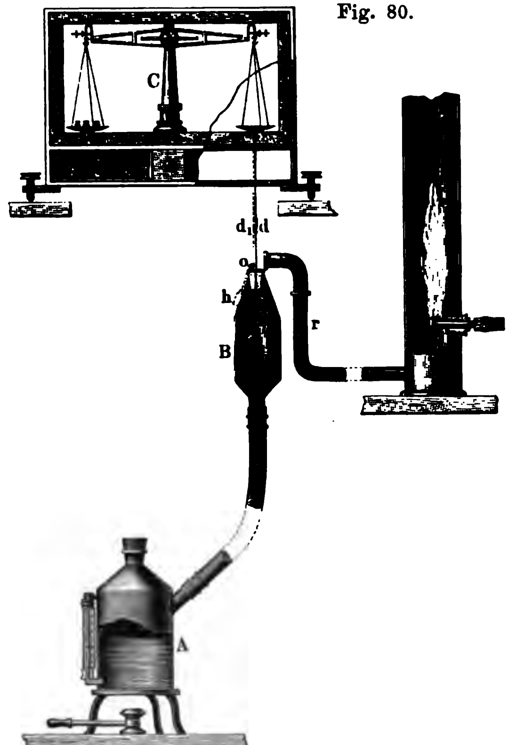


Fig. 80.

ir geben hier eine reibung des Dampfmeters von Bunwelcher in Fig. 80 ildet ist. Die rdämpfe gelangen em Kessel A durch tz, welches Wassern zurückhält, in Dampfkammer B; m oberen Teil der ier ist ein Konus imsstein mit einem für den Austritt Dämpfe eingesetzt. h befindet sich die r, die mit einer alen Röhre, in der grofse Gasflamme t, in Verbindung Der auf diese entstehende Luftwingt die aus B tenden Dämpfe in die Röhre r zu gehen; würden sie aufsteigen, so n sie einen störenden Einflufs auf die oberhalb befindliche

Wage C ausüben. Der zu untersuchende Körper befindet sich in einem Cylinder aus Platindrahtnetz; der untere Teil dieses Cylinders besteht aus einem Schälchen aus Platinblech, in dem die Flüssigkeit aufgefangen wird, welche sich auf der Oberfläche des Körpers niederschlägt. Der Körper wird mittels feinen Platindrahtes an der Schale einer empfindlichen Wage angehängt. Man bestimmt das Gewicht P_0 und die Temperatur t des Körpers und bringt ihn darauf rasch in die bereits mit gesättigten Dämpfen gefüllte Kammer B. Mittels des Gewichtes h und des Häkchens o wird dem Körper und dem Drahte die durch die punktierte Linie bezeichnete Lage gegeben; hierbei berührt der Draht den Bimsstein, welcher die Wassertröpfchen, die sich am Drahte bei der oberen Öffnung der Kammer B eventuell niederschlagen, aufsaugt. Nach einiger Zeit wird das Gewicht h abgenommen und der Körper gewogen; dieses wird mehrmals wiederholt, bis man ein konstantes Gewicht P erhält; dann ist $P - P_0 = p$, d. h. gleich dem Gewichte der Flüssigkeit, die sich auf der Oberfläche des Körpers gebildet hat.

Die Temperatur T der Dämpfe wird nach dem Luftdrucke bestimmt; für die latente Verdampfungswärme λ kann der Wert $\lambda = 536{,}5 + 0{,}7\,(100 - T)$ angenommen werden.

Bei der Bestimmung von P ist eine Korrektion einzuführen, weil das Gewicht P_0 in der Luft, das Gewicht P aber in Wasserdämpfen, deren Dichtigkeit geringer als die der Luft ist, bestimmt wird. Von dem direkt gefundenen Gewichte ist $0{,}000\,636\,v$ Gramm abzuziehen, wo v das Volumen des Körpers in Kubikcentimetern bedeutet. Der Versuch wird zuerst mit dem leeren Platincylinder ausgeführt, um die Wärmekapazität desselben zu bestimmen, darauf aber mit dem in den Cylinder gebrachten zu untersuchenden Körper.

Eine ausführliche Beschreibung der Dampfkalorimeter von Joly, Bunsen und Wirtz, sowie ihrer Gebrauchsmethoden findet man in den Vorlesungen (lithographierte) von W. F. Luginin, Moskau 1893; Schtschukarew hat das Kalorimeter von Joly bedeutend vereinfacht.

§ 9. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Wärmekapazität. Wir wollen noch einige Bestimmungsmethoden der Wärmekapazität, welche selten angewandt werden, aber von gewissem Interesse sind, besprechen.

I. Methode des elektrischen Stromes. Wenn man durch einen Draht, dessen Widerstand w Ohm beträgt, einen Strom von i Ampère schickt, so werden in demselben in einer Sekunde $i^2 w$ Joule Wärme frei, wo ein Joule 10^7 Erg äquivalent ist. Nimmt man die Wärmekapazität des Wassers bei 15^0 als Einheit an, so ergiebt sich nach Rowland, dafs ein Joule $= 0{,}2387$ kleine Kalorien ist. Die im Drahte freiwerdende Wärmemenge q ist folglich gleich

$$q = 0{,}2387\, i^2 w \text{ kleine Kalorien.}$$

Statt dieser Formel kann man schreiben

$$q = 0{,}2387\, i\, e \text{ kleine Kalorien,}$$

wo e die Differenz der Potentiale an den Enden des Drahtes, in Volt ausgedrückt, bedeutet. Dieses Freiwerden der Wärme kann zur Bestimmung der Wärmekapazität von Flüssigkeiten benutzt werden. Man bringt in das Gefäfs (Kalorimeter), welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, einen spiralförmig gewundenen Draht, durch den man einen Strom hindurchläfst, und beobachtet die Temperaturerhöhung der Flüssigkeit. Die Gröfsen i und w müssen beständig beobachtet werden, da sich w während des Versuches mit der Temperatur der Flüssigkeit ändert. Es ist in Betracht zu ziehen, dafs sich die Wärme auf die Flüssigkeit (Gewicht p, Wärmekapazität x), auf das Kalorimeter, das Rührwerk, das Thermometer und auf den Draht verteilt, und dafs während des Versuches ein Teil der Wärme durch Strahlung verloren geht. Wenn c die Summe der Wärmekapazitäten der erwähnten Körper, mit Ausnahme der Flüssigkeit selbst, t die Anfangstemperatur, T die korrigierte Temperatur ist, so haben wir

$$q\,z = (p\,x + c)\,(T - t),$$

wo z die Dauer (in Sekunden) der Wirkung des Stromes bedeutet. Diese Gleichung ergiebt die gesuchte Wärmekapazität x der Flüssigkeit. Um die Wärmekapazität zweier Flüssigkeiten zu vergleichen, von denen die eine Wasser sein kann, leitet man einen und denselben Strom durch zwei hintereinander geschaltete gleiche Drähte, die sich in zwei Kalorimetern mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten befinden. Für die zwei Flüssigkeiten haben wir

$$(p\,x + c)\,(T - t) = 0{,}2387\, i^2 w\, z$$

$$(p_1\, x_1 + c_1)\,(T_1 - t_1) = 0{,}2387\, i^2 w_1\, z,$$

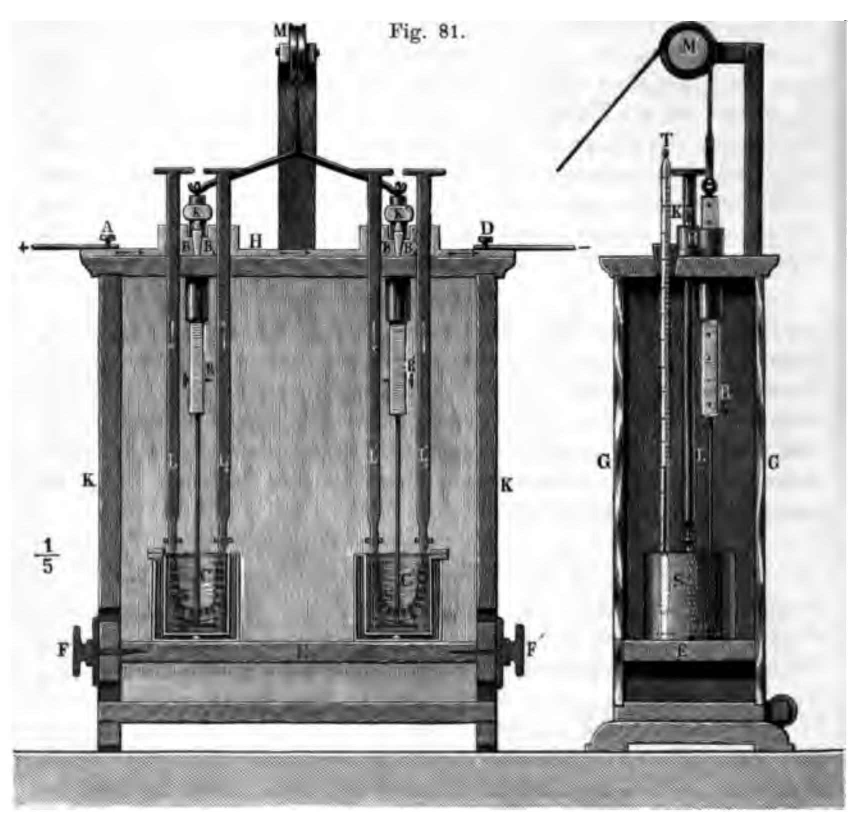
woraus das Verhältnis $x : x_1$ bestimmt wird. Die Anfangstemperaturen t und t_1 können auch gleich sein. Pfaundler hat diese Methode zum Vergleich der Wärmekapazitäten verschiedener Flüssigkeiten mit der des Wassers angewandt. Sein Apparat ist in Fig. 81 (a. f. S.) in zwei Vertikaldurchschnitten abgebildet; die Einrichtung desselben ist wohl ohne weiteres verständlich. In der Folge ersetzte er die Drähte durch spiralförmige Glasröhren die mit Quecksilber gefüllt waren, um seitliche Abzweigungen des Stromes in der Flüssigkeit selbst zu vermeiden.

Diese Methode ist auch von Jamin und Johannson (bei der Untersuchung der Wärmekapazität des Wassers, S. 178) und von Schlamp (bei der Untersuchung der Wärmekapazität anderer Flüssigkeiten) benutzt worden. Negreano (1899) bestimmt diejenigen Zeitintervalle, welche zur gleichen Erwärmung verschiedener Flüssigkeiten notwendig sind.

II. **Methode von Andrews und Hirn.** Die Wärmekapazitäten zweier verschiedener Flüssigkeiten können mittels Beobachtung der

Erhöhung ihrer Temperaturen, die durch eine und dieselbe Wärmemenge q hervorgerufen wird, verglichen werden. Hierauf beruht die von Andrews bereits im Jahre 1845 vorgeschlagene Methode, welche Hirn zu seinen Bestimmungen der Wärmekapazität des Wassers (S. 177) angewandt hat. Der Hirnsche Apparat bestand aus einem grofsen thermometerartigen Gefäfse, welches Wasser enthielt; letzteres erfüllte auch einen Teil der Röhre, auf der zwei Marken aufgetragen waren. Das Gefäfs wird zunächst erwärmt, bis das Wasser in der

Fig. 81.



Röhre höher als die obere Marke steht; darauf läfst man das Gefäfs erkalten; in dem Momente, wo das Ende des Flüssigkeitsfadens die obere Marke erreicht, wird das Gefäfs in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, letztere umgerührt, das Gefäfs herausgenommen, sobald das Ende des Fadens die untere Marke erreicht und die Temperaturerhöhung der zu untersuchenden Flüssigkeit bestimmt. Pfaundler hat einen ähnlichen Apparat konstruiert, der anstatt Wasser Quecksilber enthielt. Marignac wählte die Mengen der zu untersuchenden

Flüssigkeiten derart, dafs die Erhöhung ihrer Temperaturen die gleiche war; hierdurch vermied er die Notwendigkeit einer Korrektion wegen des Wärmeverlustes q' infolge von Strahlung: sämtliche Flüssigkeiten erhielten die gleiche Wärmemenge $q - q'$. Gumlich und Wiebe (1898) und Pfaundler (1899) haben diese Methode durch Einführung gewisser Korrektionen noch weiter ausgebildet.

III. Methode von Black und Thomsen. Das Prinzip ist hier dasselbe, wie bei der vorgehenden Methode, die gleichen Wärmemengen erhält man aber durch Verbrennung einer bestimmten Menge Gas. Thomsen füllte das Kalorimeter ungefähr mit einem Liter Flüssigkeit und verbrannte im Zentrum desselben eine bei allen Versuchen gleiche Menge Wasserstoff. Da hierbei die Erwärmung gleichmäfsig erfolgt, so konnte Thomsen unter Benutzung der Rumfordschen Methode (S. 200) den Wärmeverlust durch Strahlung völlig vermeiden. Konowalow (1898) hat als Wärmequelle eine Mischung von Wasser und Schwefelsäure benutzt und Biron hat diese Methode sorgfältig ausgearbeitet.

§ 10. Wärmekapazität fester und flüssiger Körper. Die Zahl der Untersuchungen der Wärmekapazität verschiedener fester und flüssiger Substanzen ist sehr grofs. Die Resultate dieser Untersuchungen, sowie umfassende Litteraturangaben findet man in den Tabellen von Landolt und Börnstein. Wir wollen hier einige von verschiedenen Forschern gewonnene Resultate betrachten, wobei wir vor der Hand alles, was sich auf die Frage der Abhängigkeit der Wärmekapazität der Substanz von ihrer chemischen Zusammensetzung, von dem Atom- oder Molekulargewichte u. s. w. (Gesetze von Dulong und Petit, Neumann, Kopp u. a.) bezieht, bei Seite lassen. Diese Frage werden wir nach der Besprechung der Wärmekapazität der Gase behandeln.

Die gröfste Wärmekapazität unter allen bisher untersuchten Körpern besitzt der flüssige Wasserstoff. Dewar fand für ihn den Wert etwa

$$c = 6.$$

Ein und derselbe einfache Körper besitzt im allgemeinen bei verschiedenen allotropischen Formen (Bd. I) eine ungleiche Wärmekapazität. So fand z. B. Regnault für verschiedene Modifikationen des Kohlenstoffes folgende Wärmekapazitäten:

Animalische Kohle	0,260 85	Graphit, natürl.	0,201 87
Holzkohle	0,241 50	Hochofengraphit	0,197 02
Koks (aus Steinkohle)	0,200 85	Retortengraphit	0,203 60
Koks (aus Anthracit)	0,201 71	Diamant	0,146 87

Delarive und Marcet erhielten für Diamant sogar den Wert 0,1192. Wüllner fand für Graphit 0,2019, für Diamant 0,1468; ferner für

Krystall. Arsen	0,0830	Krystall. Selen	0,0840
Amorphes Arsen . . .	0,0758	Amorphes Selen . . .	0,0953

Für frisch geschmolzenen Schwefel erhielt Regnault die Wärmekapazität $c = 0{,}1844$; im Laufe von zwei Jahren sank die Wärmekapazität allmählich bis auf 0,1764; für natürlichen krystallinischen Schwefel erhielt er 0,1776. Roter und weifser Phosphor besitzen fast die gleiche Wärmekapazität $c = 0{,}251$. Dussy fand, dafs zäher Schwefel (über 157°) eine gröfsere Wärmekapazität besitzt als flüssiger Schwefel, für welchen $c = 0{,}232$ ist. So ist z. B. der mittlere Wert von c zwischen 160° und 264° gleich 0,300, zwischen 232,8° und 264° sogar 0,324.

Die Dichtigkeit (Härte) einer gegebenen Substanz ist auf die Wärmekapazität c derselben auch von Einflufs. So fand Regnault für ein Stück weichen Kupfers $c = 0{,}0950$; nachdem es gehämmert worden war wurde $c = 0{,}0936$; für weichen Stahl ergab sich $c = 0{,}1165$, für harten Stahl $c = 0{,}1175$; für hartes, schnell abgekühltes Glas $c = 0{,}1923$, für weiches Glas $c = 0{,}1937$. Die Zunahme der Dichtigkeit hat überhaupt eine Verringerung der Wärmekapazität der Substanz zur Folge.

Eine und dieselbe Substanz besitzt im festen und im flüssigen Zustande eine sehr verschiedene Wärmekapazität c, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist; für Wasser und Brom ist noch c für Dämpfe hinzugefügt.

	Fest	Flüssig	Dampfförmig
H_2O	0,502	1,000	0,477
Br	0,0843	0,1051	0,0555
Hg	0,0314	0,0333	—
S	0,203	0,234	—
$CaCl_2$	0,345	0,555	—
Sn	0,0562	0 0637	—
Pb	0,0314	0,0402	—
Naphtalin	0,3992	0,4824	—
Benzol	0,319	0,322	—
$NaNO_3$	0,278	0,413	—

Die specifische Wärme c verschiedener Glassorten wurde von Winkelmann (1893) und von Subow (1896) untersucht: der erstere benutzte die Mischungsmethode, der letztere die Methode des Eiskalorimeters. Beide Autoren geben die Zusammensetzung der untersuchten Glassorten an. Die Werte für c schwanken in weiten Grenzen. So fand Winkelmann für das Jenaer Glas S 163 den Wert $c = 0{,}081\,74$, dagegen für S 185 den Wert 0,2318. Für das normale Thermometerglas (16''') fanden Winkelmann $c = 0{,}1988$, Subow $c = 0{,}1936$.

A. Zinger und J. Schtschegljaew fanden folgende interessante Werte für Ebonit, Kork und Palmenholz, welche bei einigen Kalorimetern zur Anwendung kommen:

	Ebonit	Kork	Palmenholz
$c =$	0,3387	0,4852	0,4194

Die Wärmekapazität ist, wie ersichtlich, ungewöhnlich grofs.

Die Temperatur ist von grofsem Einflufs auf die Wärmekapazität der Körper. Auf S. 173 u. ff. haben wir den Zusammenhang zwischen den empirischen Formeln für die Wärmekapazität c bei gegebener Temperatur, für die mittlere Wärmekapazität c_t zwischen 0^0 und t^0 und für die mittlere Wärmekapazität c' zwischen t_1^0 und t_2^0 besprochen; wir fanden:

$$\left.\begin{aligned} c &= c_0 + at + bt^2 \\ c_t &= c_0 + \tfrac{1}{2}at + \tfrac{1}{3}bt^2 \\ c' &= c_0 + \frac{a}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b}{3}(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) \end{aligned}\right\} \quad . \; . \quad (23)$$

Die Abhängigkeit dieser Gröfsen von der Temperatur haben wir für Wasser in § 2 betrachtet.

Schon Dulong und Petit fanden, dafs die Wärmekapazität vieler Körper mit zunehmender Temperatur wächst, sie erhielten folgende Werte für c_{100} und c_{300}:

	c_{100}	c_{300}		c_{100}	c_{300}
Fe	0,1098	0,1218	Ag	0,0559	0,0611
Cu	0,0949	0,1013	Pt	0,0335	0,0355
Zn	0,0927	0,1015	Glas	0,1770	0,1900

Bède hat die mittlere Wärmekapazität für die Temperaturintervalle und zwar ungefähr von 15^0 bis 100^0, bis 170^0 (für Fe 142^0) und bis 210^0 (für Fe und Cu 247^0) bestimmt; auf Grund der Formel (23) für c' konnte er daraus c_0, a und b bestimmen. Es ergab sich, dafs $b = 0$, d. h., dafs $c = c_0 + at$, wo c_0 und a folgende Werte haben:

	c_0	a		c_0	a
Fe	0,1053	0,000 071	Pb	0,028 6	0,000 019
Cu	0,0910	0,000 023	Zn	0,086 5	0,000 044
Sn	0,0500	0,000 044	Sb	0,046 03	0,000 021

Für Fe erhält man hiernach bei verschiedenen t folgende Werte:

$t =$	0^0	100^0	200^0	400^0
$c =$	0,1053	0,1195	0,1337	0,1479
$c_t =$	0,1053	0,1124	0,1195	0,1266

Byström hat die mittlere Wärmekapazität c_t bis $t = 300^0$ für einige Metalle bestimmt und fand folgende Werte:

t	Gufseisen	Gufsstahl	Fe (rein)	Silber	Platin
0^0	0,127 68	0,117 82	0,111 641	0,056 98	0,032 386
150^0	0,131 40	0,121 90	0,115 949	0,058 00	0,032 950
300^0	0,140 70	0,132 16	0,126 719	0,060 55	0,034 750

Die wichtige Frage bezüglich der Abhängigkeit der Wärmekapazität des Platins von t ist von vielen Forschern untersucht worden. Pouillet fand, dafs $c_t = 0{,}0323 + 0{,}000\,004\,1\,t$.

Weinhold fand, dafs für *Pt* die Gröfse c_t bis $t = 250^0$ wächst, darauf abnimmt, dann wieder schwach zunimmt und schliefslich zwischen 700^0 und 950^0 konstant bleibt. Violle erhielt für Temperaturen bis $t = 1177^0$

$$c_t = 0{,}0317 + 0{,}000\,006\,t$$

und folglich $c = 0{,}0317 + 0{,}000\,012\,t$. Hiernach ist $c = 0{,}0317$ bei 0^0 und $c = 0{,}0557$ bei $t = 2000^0$.

Für Pd fand Violle $c = 0{,}058\,20 + 0{,}000\,02\,t$ bis 1265^0. Ferner fand er, dafs die Wärmekapazität des Goldes sich mit der Temperatur wenig ändert. Es ergaben sich folgende mittlere Wärmekapazitäten c_t:

$$c_{100} = 0{,}0324,\quad c_{600} = 0{,}0326,\quad c_{900} = 0{,}0345,\quad c_{1000} = 0{,}0352.$$

Pionchon hat ebenfalls eine Reihe von Metallen bis zu hohen Temperaturen untersucht und erhielt für die Wärmekapazität c:

t	Ag	Fe	Ni	Co
0^0	0,057 58	0,110 12	0,108 36	0 105 84
100^0	0,058 64	0,116 82	0,112 83	0,111 07
500^0	0,066 48	0,176 23	0,132 74	0,146 16

Sehr bemerkenswert ist die Abhängigkeit der Gröfse c von t für Eisen: bis 600^0 ergiebt sich eine regelmäfsige Zunahme von c mit der Temperatur gemäfs der Formel

$$c = 0{,}110\,12 + 0{,}000\,050\,633\,t + 0{,}000\,000\,164\,t^2.$$

Von 600^0 bis 720^0 ändert sich die Wärmekapazität nach einem anderen Gesetze, wobei sie teilweise wesentlich kleiner wird. Bei 700^0 ist $c = 0{,}3243$, bei 720^0 aber nur $c = 0{,}218$; dieser Wert bleibt zwischen 720^0 und 1000^0 konstant; von 1000^0 bis 1200^0 ist $c = 0{,}1989$. Es ist bemerkenswert, dafs Eisen gerade bei 700^0 seine Magnetisierungsfähigkeit verliert. Mit dieser Frage hat sich auch Hartley beschäftigt.

Behn hat die Wärmekapazität verschiedener Metalle und des Graphits bei sehr niedrigen Temperaturen (bis -186^0) unter-

sucht. Er fand besonders für Graphit eine sehr schnelle Abnahme von c mit sinkender Temperatur, wie man aus folgenden Zahlen sieht:

$$t = +18^0 \quad 0^0 \quad -79^0 \quad -186^0$$
$$c = 0{,}1730 \quad 0{,}1610 \quad 0{,}111 \quad 0{,}041.$$

Wir kommen zu dieser Arbeit unten zurück. Ähnliche Untersuchungen hat Tilden angestellt, welcher c durch die Formel

$$c = c_0 + \frac{b\,t^3}{a + a\,t^3},$$

wo a und b zwei Konstante sind, ausdrückt.

Weitere Untersuchungen der Abhängigkeit der Gröfse c von der Temperatur für Metalle haben in letzter Zeit Gäde (1902) und Adler (Chrom, 1902) ausgeführt.

Die Wärmekapazität des Quarzes wächst nach Pionchon bei einer Temperaturerhöhung von 0° bis 400° von 0,1737 bis 0,305; von 400° bis 1200° bleibt sie konstant 0,305.

H. F. Weber hat die Abhängigkeit der Gröfse c von t für C, B und Si untersucht, wir lassen hier einige von seinen Zahlen folgen

Bor		Silicium		Graphit		Diamant	
t	c	t	c	t	c	t	c
— 39,6°	0,1965	— 39,8°	0,1360	— 50,3°	0,1138	— 50,5°	0,0635
+ 26,6°	0,2382	+ 21,6°	0,1697	— 10,7°	0,1437	— 10,6°	0,0955
76,7°	0,2737	57,1°	0,1833	+ 10,8°	0,1604	+ 10,7°	0,1128
125,8°	0,3069	86,0°	0,1901	61,3°	0,1990	58,3°	0,1532
177,2°	0,3378	128,7°	0,1964	138,5°	0,2542	140,0°	0,2218
233,2°	0,3663	232,4°	0,2029	249,3°	0,3250	247,0°	0,3026
				641,9°	0,4454	606,7°	0,4408
				977,9°	0,4670	985,0°	0,4589

Die Wärmekapazität des Diamanten wächst mit steigender Temperatur um das Siebenfache; der Unterschied zwischen c für Graphit und Diamant beträgt 80 Proz. bei —50° und nur 1,7 Proz. bei 980°. Violle findet, dafs bei Temperaturen über $t = 1000^0$ die mittlere Wärmekapazität des Graphits zwischen 0° und t^0 gleich $c = 0{,}355 + 0{,}000\,06\,t$ ist.

Kunz (1904) untersuchte c für Holzkohle bis zu hohen Temperaturen; er fand $c = 0{,}243$ bei 435°, $c = 0{,}363$ bei 1000° und $c = 0{,}382$ bei 1297°.

Lindner (1903) fand bei einer Reihe von Mineralien ein Anwachsen von c mit steigender Temperatur; dasselbe ist sehr bedeutend z. B. bei Zinnspat, Adular, Topas und Magnetkies. Für letzteren fand er $c = 0{,}1459$ bei 50° und $c = 0{,}1987$ bei 250°.

Organische feste Körper untersuchten de Heen, Batelli, Hess

und Bogojawlensky (1904). Letzterer fand, dafs sehr geringe Beimengungen einen grofsen Einflufs auf die Wärmekapazität c krystallinischer, organischer Substanzen ausüben, besonders in der Nähe des Schmelzpunktes. Mit fortschreitender Reinigung der Substanz wird c immer kleiner. Bei dem reinen Stoff hängt c nur wenig von der Temperatur ab und die Funktion $c = f(t)$ ist eine lineare.

Regnault, Hirn, de Heen, Reis, Schiff, Schüller und viele andere Forscher haben die Wärmekapazität c verschiedener Flüssigkeiten untersucht. Auch bei den Flüssigkeiten wächst im allgemeinen c mit der Temperatur. Hirn ging bei seinen Untersuchungen bis zu 160°, de Heen bis zu Temperaturen, die höher als die kritischen waren. Für Alkohol fand Hirn folgende Zahlen

$t =$ 0	80°	120°	160°
$c =$ 0,422 92	0,711 23	0,859 42	1,113 88

De Heen fand, dafs eine plötzliche Abnahme der Wärmekapazität beim Durchgang durch die kritische Temperatur eintritt, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist:

	t	c		t	c
Äther . . .	180°	1,041	Bromäthyl . .	215°	0,852
„ . . .	185°	0,547	„ . .	220°	0,233
Amylen . . .	170°	1,500			
„ . . .	175°	0,773			

Weitere Zahlen führen wir hier nicht an, da man sie in den Tabellen von Landolt und Börnstein finden kann.

Schiff stellte den Satz auf, dafs c für Flüssigkeiten eine lineare Funktion der Temperatur t sei und für Homologe graphisch durch parallele Gerade dargestellt werde. Kurbatow (1903) zeigte, dafs dieser Satz nicht streng richtig sei. Er fand, dafs für normale Flüssigkeiten $c = f(t)$ durch eine Kurve mit schwacher Krümmung ausgedrückt wird; für Homologe mit nahe gleichem Molekulargewicht wird $c = f(t)$ durch Formeln ausgedrückt, die einander sehr nahekommen.

Griffiths hat die Gröfse c für Anilin sehr sorgfältig untersucht und empfiehlt dasselbe, an Stelle von Wasser, zur Benutzung als kalorimetrische Flüssigkeit. Er findet

$$c = 0{,}5156 + 0{,}0004\,(t - 20) + 0{,}000002\,(t - 20)^2,$$

wobei als Wärmeeinheit ein „Rowland", d. h. ein „Therm" bei 15° (s. S. 184) angenommen wurde. Bartoli erhielt indes für c Zahlen, welche merklich von den Zahlen Griffiths abweichen; er hält den Vorschlag, Anilin zu benutzen, nicht für praktisch, da es die Eigenschaft besitzt, grofse Wassermengen aus feuchter Luft anzuziehen.

Kurbatow (1902) hat ebenfalls Anilin untersucht und fand eine sehr verwickelte Abhängigkeit von der Temperatur. Die mittlere specifische Wärme zwischen etwa 22° und t^0 wächst bis $t = 137^0$, sinkt bis $t = 158$ und wächst dann wieder.

Quecksilber zeigt die Eigentümlichkeit, dafs die Wärmekapazität c mit zunehmender Temperatur abnimmt. Zu diesem Resultat gelangte Winkelmann, welcher für c zwischen 19° und 142° die Formel $c = 0{,}03336 - 0{,}0000069\,t$ giebt. Petterson und Hedelius äufserten Zweifel hinsichtlich der Richtigkeit der Tatsache, dafs c bei steigendem t abnähme; indes haben die Versuche von Naccari und Milthaler dieses Resultat völlig bestätigt. Indem Milthaler bei $t = 0^0$ den Pettersonschen Wert 0,033 266 annimmt, giebt er die Formel $c = 0{,}033266 - 0{,}0000092\,t$. Die Mittelwerte aus den Zahlen von Winkelmann (bis 140°), Naccari und Milthaler sind folgende:

	0°	20°	60°	100°	140°	180°	200°
$c =$	0,03333	0,03319	0,03290	0,03262	0,03233	0,03203	0,03189

Neuere Bestimmungen von Bartoli und Stracciati (zwischen 0° und 30°) stimmen mit den Zahlen von Winkelmann und Naccari gut überein. Barnes und Cooke (1903) finden für Quecksilber zwischen 0° und 84° (nach der Stickstoffskala):

$$c = 0{,}0333458 - 1{,}074 \cdot 10^{-5}\,t + 0{,}00385 \cdot 10^{-5}\,t^2,$$

wobei die 15,5°-Kalorie als Einheit angenommen ist.

Die Wärmekapazität einiger überkalteter Flüssigkeiten ist von L. Brunner untersucht worden.

Dewar (1901) und Alt (1904) haben c für verflüssigte Gase bestimmt. Dewar fand für flüssigen Stickstoff $c = 0{,}43$, für Wasserstoff. wie oben erwähnt, $c = 6$. Alt fand

für Sauerstoff zwischen — 200° und — 183° . . . . . $c = 0{,}35$
„ Stickstoff „ — 280° „ — 196° . . . . . $c = 0{,}43$

Die Wärmekapazität von Legierungen hat Regnault untersucht; er fand, dafs die Wärmekapazität C vieler Legierungen nach der Mischungsformel berechnet werden könne, d. h. unter der Voraussetzung, dafs die Bestandteile der Legierung dieselbe Wärmekapazität beibehalten, welche sie in freiem Zustande besitzen. Wenn c_i die Wärmekapazitäten, p_i die Gewichte der Bestandteile sind, so ist

$$C = \frac{\Sigma\, p_i c_i}{\Sigma\, p_i} = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \cdots}{p_1 + p_2 + p_3 \cdots} \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Das in dieser Formel ausgedrückte Gesetz wird bisweilen als Neumannsches Gesetz bezeichnet. Hierher gehören beispielsweise die Legierungen $PbSn$, $PbSn_2$, $PbSb$, $BiSn$, $BiSn_2$, $BiSn_2Sb$, $BiSn_2SbZn_2$. Spring fand, dafs die Formel (24) auf flüssige Legierungen der Zu-

sammensetzung $Pb_p Sn_q$ (p und q gleich 1, 2, ... 6) anwendbar ist und zwar bei Temperaturen, die die Schmelztemperatur bedeutend übertreffen. In den Grenzen von 100° bis 360° soll aber die Formel (24) auf dieselben nicht anwendbar sein: das beobachtete Mittel für C erwies sich bei weitem gröfser, als das nach der Formel (24) berechnete. Etwas ähnliches fand Spring auch für leicht schmelzbare Legierungen und für Amalgame. So fand er z. B. für die Legierung von Lippowitz Werte, die $c = 0{,}0634$ bis 28° erreichten, während die Formel (24) $c = 0{,}0365$ ergiebt. Nun erhielt aber Mazzotto für diese Legierung $c = 0{,}0354$. Aubel erklärt die Abweichung der Springschen Zahlen dadurch, dafs Spring die für feste Körper nicht anwendbare Abkühlungsmethode benutzt hat.

Schüz hat eine Reihe von leicht schmelzbaren Legierungen und Amalgamen der Metalle Sn, Pb, Zn, Na und K untersucht. Es ergab sich, dafs die Formel (24) auf leichtschmelzbare Legierungen in den Grenzen von $-80°$ bis $+20°$ anwendbar ist. Dasselbe gilt auch für die Amalgame $Zn_2 Hg$, $Pb_7 Hg$, sowie für 10 proz. Natriumamalgam und für 10,58 proz. Kaliumamalgam. Für andere Amalgame erhält man nur bei Temperaturen $t > -40°$ Werte für C, welche den nach der Formel (24) berechneten nahekommen. Unter $-40°$ ergeben sich Abweichungen, welche beweisen, dafs bei diesen Temperaturen ein Teil des Quecksilbers unter Abgabe latenter Wärme erstarrt. Die Wärmekapazität einiger Legierungen Fe und Sb, sowie Fe und Al hat Laborde untersucht und die Formel (24) bestätigt gefunden.

N. N. Beketow hat die Wärmekapazität des Palladiums (25,095 g) bestimmt, welches 710 Volumen Wasserstoff, d. h. 0,1418 g absorbiert hatte. Wendet man auf diese Legierung von Palladium und Wasserstoff die Formel (24) an, so erhält man für die Wärmekapazität c des Wasserstoffes in dem Zustande, in welchem es sich in Palladium befindet, die Zahl

$$c = 5{,}88 \qquad \qquad (25)$$

Wie wir oben (S. 213) sahen, hat Dewar für flüssigen Wasserstoff $c = 6$ gefunden.

Bussy und Baignet haben zuerst gezeigt, dafs die Formel (24) für Mischungen von Flüssigkeiten überhaupt zu kleine Werte ergiebt. Schüller wies indes nach, dafs die Formel (24) auf Mischungen von Flüssigkeiten, die sich zu einander indifferent verhalten, anwendbar ist, so z. B. auf Mischungen von Chloroform und CS_2, Chloroform und Benzin, CS_2 und Benzin. Dagegen läfst sich die Formel (24) auf Mischungen, welche Alkohol enthalten gar nicht anwenden, wie dies fast gleichzeitig von Schüller, Dupré und Page gezeigt wurde. So ist z. B. für Mischungen von Alkohol und Chloroform der beobachtete Wert für C bisweilen um 15 Proz. gröfser, als der berechnete. Für Mischungen von Alkohol und Wasser ist bisweilen $C > 1$, d. h.

die Wärmekapazität der Mischung ist gröfser, als diejenige der einzelnen Bestandteile. Wir lassen hier einige Zahlen von Schüller (zwischen 18° und 40°) folgen:

p	C (beobachtet)	C' (berechnet)	$\frac{C}{C'}$
14,90	1,0391	0,9424	1,1026
20,00	1,0456	0,9227	1,1331
28,56	1,0354	0,8896	1,1639
35,22	1,0076	0,8638	1,1665
54,09	0,8826	0,7909	1,1159
73,90	0,7771	0,7172	1,0771
83,00	0,7168	0,6817	1,0515

Hier ist p gleich der Zahl der Gewichtseinheiten Alkohol, die in 100 Gewichtseinheiten der Mischung mit Wasser enthalten sind. Lecher, Pagliani und Zettermann erhielten ähnliche Resultate für Mischungen von Methyl-, Propyl- und Isobutylalkohol mit Wasser.

Die Wärmekapazität von Lösungen ist von Person, Schüller, J. Thomson, Marignac, Winkelmann, Mathias, Wrewski, Biron, Tamman, Magie, Puschl, Helmreich, Kalikinsky u. a. untersucht worden. Es zeigte sich, dafs die Wärmekapazität der Lösungen nach der Formel (24) nicht berechnet werden kann. Es sei c die Wärmekapazität einer gelösten Substanz, z. B. eines festen Salzes; nehmen wir ferner an, es seien p Gramm Substanz in 100 g Wasser gelöst. Dann würden wir nach der Formel

$$C' = \frac{100 + pc}{100 + p} \qquad (26)$$

die nach der Mischungsregel berechnete Wärmekapazität der Lösung erhalten. Der beobachtete Wert für C ist **kleiner**, als der berechnete C'; in einigen Fällen erweist sich die Wärmekapazität von $(100 + p)$ g Lösung sogar kleiner, als die Zahl 100, d. h. kleiner, als die Wärmekapazität derjenigen 100 g Wasser, welche in der Lösung enthalten sind. So findet z. B. Schüller für Lösungen NaCl ($c = 0{,}214$)

p	C	C'	$(100 + p)C$
5	0,9306	0,9626	97,71 } < 100
10	0,8909	0,8285	97,99 } < 100
20	0,8304	0,8690	99,64 } < 100
30	0,7897	0,8186	102,66

Zu einem ähnlichen Resultate gelangte J. Thomson bei schwachen Lösungen einer ganzen Reihe verschiedener Salze. Marignac fand, dafs die Formel (26) für Lösungen von Zucker richtige Werte ergiebt, wenn man in dieselbe für c die Wärmekapazität von Zucker in flüssigem Zustande (0,460) einsetzt. Für einige essigsaure Salze fand er, dafs $C > C'$ sei.

Mathias schlug die Formel $C = \frac{a+n}{b+n} c$ vor, wo c die Wärmekapazität des Lösungsmittels (für Wasser ist $c = 1$), n die Zahl der auf 1 Äquivalent der gelösten Substanz entfallenden Äquivalente des Lösungsmittels bedeutet, a und b sind Konstanten, deren Wert von der Natur der gelösten Substanz abhängt, wie z. B.:

	a	b		a	b
H_2SO_4 . . .	2,5	7,4	NaCl	11,45	20
HCl	1,97	9,23	NH_4Cl . . .	5,33	12,55
NaHO . . .	24,0	31,4	Zucker . . .	8,78	19,77

Mathias hat gezeigt, dafs seine Formel in die Formel (26) übergeht, wenn man annimmt, dafs die Wärmekapazität c der gelösten Substanz bei der Lösung in $c' = \frac{a}{b} c$ übergeht, und dafs hierbei das Äquivalent derselben b mal gröfser wird. D. P. Konowalow hat die Wärmekapazitäten der Mischungen von Anilin und Dimethylanilin mit Essig-, Butter- und Propionsäuren gemessen; Biron untersuchte Mischungen von Schwefelsäure und Wasser.

Berthelot, Tammann, Puschl u. a. haben die Frage bezüglich der Wärmekapazität von Lösungen theoretisch untersucht. Puschl sprach die Ansicht aus, dafs in Lösungen ein Teil des Wassers derart modifiziert sei, dafs für ihn die specifische Wärme gleich der des Eises sei (0,5).

Magie gelangte zu dem wichtigen Resultate, dafs die Formel (26) für alle Lösungen von Nichtelektrolyten gelten müsse und bestätigte dies durch eine Reihe von Untersuchungen. Für Lösungen von Elektrolyten stellte er die Formel

$$c = c_0 + a - bp$$

auf, wo c_0 die specifische Wärme des reinen Lösungsmittels bedeutet; a und b sind zwei Konstante und p der Dissociationsgrad des gelösten Elektrolyten. Diese Formel ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den von Thomsen erhaltenen Resultaten.

Zum Schlufs wollen wir bemerken, dafs van't Hoff in seinen Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie III eine von Bakker herrührende theoretische Formel entwickelt, welche es gestattet die specifische Wärme c einer Flüssigkeit zu berechnen, wenn

die specifische Wärme bei konstantem Volumen (s. unten) des Dampfes, die Verdampfungswärme und der Ausdehnungskoeffizient bei der Verdampfungstemperatur bekannt sind. Für Quecksilber und Äther erhält man nach dieser Formel Werte, die den beobachteten nahekommen.

§ 11. Wärmekapazität der Gase. Die zur Erwärmung der Gase erforderliche Wärmemenge hängt im allgemeinen in viel höherem Maſse als bei den festen und flüssigen Körpern von denjenigen Bedingungen ab, unter welchen die Erwärmung selbst vor sich geht. Dieses erklärt sich aus der unbegrenzten Ausdehnungsfähigkeit der Gase. Wir werden später sehen, daſs die Wärme Q, welche von einem Körper absorbiert wird, zur Erwärmung, d. h. zur Vergröſserung der kinetischen Energie der Bewegung der Moleküle und Atome, zur inneren Arbeit und zur äuſseren Arbeit verwandt wird. Bei festen und flüssigen Körpern ist dieser dritte Teil im allgemeinen sehr klein und in der Praxis geht die Erwärmung fast immer unter gleichen Bedingungen und zwar bei konstantem Drucke vor sich. Bei den gasförmigen Körpern, besonders, wenn die Temperatur derselben sehr weit von dem Verflüssigungspunkte entfernt ist, ist der zweite Teil sehr klein; dafür kann aber der dritte Teil, der auf die äuſsere Arbeit verwandt wird, gleich Null sein oder auch eine sehr groſse positive Gröſse bilden, wenn das Gas sich ausdehnt, ebenso aber auch eine negative Gröſse, wenn das Gas komprimiert wird.

Von den verschiedenen Werten, welche die Wärmekapazität des Gases annehmen kann, sind die Gröſsen c_p und c_v der Wärmekapazitäten bei konstantem Drucke und bei konstantem Volumen, von denen wir schon öfters gesprochen haben, von besonderem Interesse. Für die idealen Gase, deren vollständigere Theorie wir weiter unten besprechen werden, haben wir in Bd. I einige Formeln entwickelt, welche wir z. B. bei der Lehre vom Schall benutzten. Bezeichnet man die Spannkraft, das Volumen und die absolute Temperatur der Gewichtseinheit mit p, v und T, so ist für ideale Gase

$$pv = RT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (27)$$

wo R eine konstante, d. h. eine vom Zustande des Gases unabhängige Gröſse bedeutet. Nimmt man als Einheiten des Volumens und des Druckes 1 cbm und den Druck von 1 kg auf 1 qm Oberfläche an, so ist

$$R = \frac{29{,}27}{\delta} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (27,\mathrm{a})$$

wo δ das specifische Gewicht des Gases, bezogen auf Luft, bedeutet. In Bd. I wurde die Formel

$$c_p - c_v = AR \quad \ldots\ldots\ldots \quad (28)$$

abgeleitet, in der A das thermische Äquivalent der Arbeit, d. h. angenähert $\frac{1}{425}$ ist; c_p und c_v beziehen sich auf 1 kg Substanz. Setzt man (27, a) in (28) ein, so erhält man

$$c_p - c_v = \frac{29{,}27\,A}{\delta} = \frac{0{,}0688}{\delta} \quad \ldots\ldots \quad (29)$$

Die Produkte $c_p\delta$ und $c_v\delta$ stellen die Wärmekapazitäten des Volumens des Gases dar, welches gleich ist dem Volumen eines Kilogrammes Luft. Bezeichnet man letzteres mit v_0, so stellen $c_p\delta : v_0$ $c_v\delta : v_0$ die Wärmekapazitäten der Volumeinheit des Gases dar, welche wir mit γ_p und γ_v bezeichnen. Die Formel (29) ergiebt

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{0{,}0688}{v_0} \quad \ldots\ldots \quad (30)$$

d. h. die Differenz der Wärmekapazitäten bei konstantem Drucke und bei konstantem Volumen, bezogen auf die Volumeinheit, ist für alle idealen Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur eine konstante Gröfse. Bei 0° und 760 mm ist $v_0 = 0{,}7733$ und folglich

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{0{,}0688}{0{,}7733} = 0{,}0889 \quad \ldots\ldots \quad (31)$$

Hat man die Einheiten des Volumens und des Druckes noch nicht gewählt, so erhält man die allgemeine Formel

$$\gamma_p - \gamma_v = \frac{A R_0}{v_0},$$

in der R_0 die Konstante der Formel (27) und v_0 das Volumen der Gewichtseinheit Luft bei dem Drucke und der Temperatur der betrachteten Volumeinheit des Gases ist.

Aus der Formel (29) erhält man für die idealen Gase

$$c_v = c_p - \frac{0{,}0688}{\delta} \quad \ldots\ldots \quad (32)$$

Nach dieser Formel kann c_v berechnet werden, wenn man c_p gefunden hat.

Wir haben in Bd. I gesehen, dafs das Molekulargewicht μ eines Gases gleich $\mu = 28{,}88\,\delta$ ist. Multipliziert man (29) mit μ, so erhält man rechts die Molekularwärmen $c_{\mu,p} - c_{\mu,v}$, links aber eine konstante Zahl:

$$c_{\mu,p} - c_{\mu,v} = 0{,}0698 \times 28{,}88 = 1{,}987 \quad \ldots \quad (33)$$

Die Differenz der Molekularwärmen bei konstantem Drucke und bei konstantem Volumen ist für die idalen Gase eine konstante Gröfse, die ungefähr zwei kleine oder grofse Kalorien beträgt, je nachdem man μ Gramm oder μ Kilogramm

Gas nimmt, wo μ das Molekulargewicht des Gases (für Wasserstoff ist $\mu = 2$) bedeutet.

Bezeichnen wir das Verhältnis $c_p : c_v$ mit k. Diese Gröfse ist in der Formel für die Schallgeschwindigkeit (Bd. II)

$$V = \sqrt{\frac{p}{d} k} \quad \ldots \quad (34)$$

enthalten, in der d die Masse der Volumeinheit des Gases bedeutet.

In Bd. I wurde die Formel von Poisson

$$p v^k = Const \quad \ldots \quad (35)$$

entwickelt, welche sich auf den Fall einer adiabatischen Zustandsänderung eines idealen Gases bezieht, d. h. einer solchen Änderung, bei welcher das Gas nicht in Wärmeaustausch mit den umgebenden Körpern tritt. Hierher gehört die plötzliche Kompression oder Ausdehnung des Gases. Das Volumen v und die absolute Temperatur T sind hierbei durch die Formel (Bd. I) verbunden:

$$T v^{k-1} = Const \quad \ldots \quad (36)$$

Bezeichnen wir mit J den ganzen Vorrat der kinetischen Energie der Bewegung, welcher in einer Gewichtseinheit eines gegebenen Gases enthalten ist. Dieser Vorrat besteht aus der Energie J_u der fortschreitenden Bewegung der Moleküle, aus der Energie der Drehungsbewegung und aus der Energie der intramolekularen Bewegung der Atome oder Atomgruppen, aus denen die Moleküle bestehen. In Bd. I haben wir die Formel

$$\frac{J_u}{J} = \frac{3}{2}(k-1) \quad \ldots \quad (37)$$

entwickelt, welche die Beziehung der Energie der fortschreitenden Bewegung zu dem ganzen Vorrate der Energie im Gase giebt. Offenbar kann J_u nicht gröfser sein als J, folglich $k - 1$ nicht gröfser als $\frac{2}{3}$ oder

$$k \leqslant \frac{5}{3} = 1{,}666 \quad \ldots \quad (38)$$

Die Gröfse k kann die Zahl 1,666 .... nicht übersteigen.

Für einatomige Gase setzen wir $J_u = J$; dies giebt

$$k = \frac{5}{3} \quad \ldots \quad (39)$$

und umgekehrt, wenn man findet, dafs für solche Gase $k = \frac{5}{3}$ ist, so bedeutet dieses, dafs $J_u = J$, d. h. dafs die Energie der Drehungsbewegung der Atome entweder nicht existiert (Null oder unendlich klein ist) oder von der Temperatur nicht abhängt.

Für zwei- und mehratomige Gase ist $J_u < J$ und folglich $k < \frac{5}{3}$. Maxwell, Boltzmann u. a. haben versucht, die Abhängigkeit der Gröfse k von der Anzahl n der Atome, aus denen das Molekül besteht, theoretisch zu entwickeln. Für zweiatomige Gase ergiebt sich

$$k = \frac{7}{5} = 1{,}40 \quad \ldots \quad (40)$$

unter der Voraussetzung, dafs sich der Abstand der beiden im Moleküle enthaltenen Atome nicht ändern kann; im entgegengesetzten Falle mufs sich ergeben, dafs

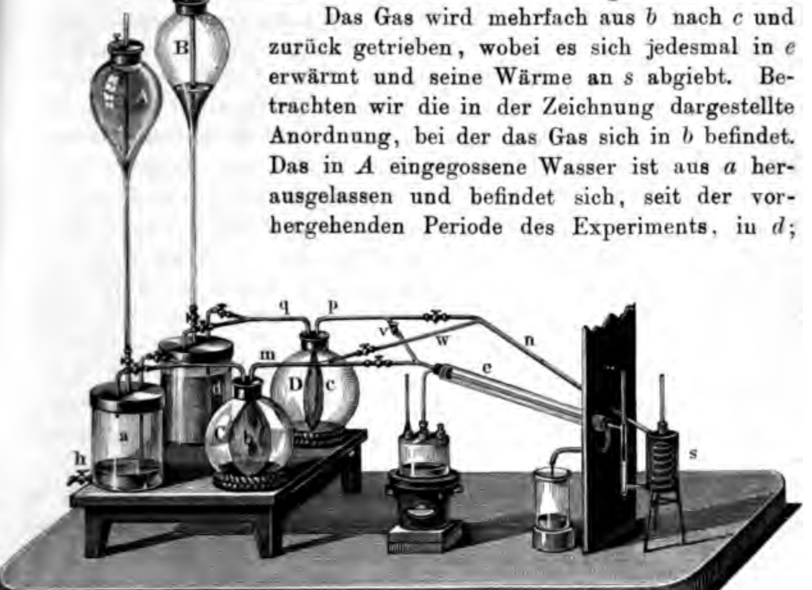
$$k = \tfrac{4}{3} = 1{,}33 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (41)$$

Je gröfser die Zahl n ist, desto kleiner mufs das Verhältnis $J_u : J$ und folglich auch die Zahl k werden. Für einatomige Gase ist $J_u = J$; für zweiatomige $J_u = \frac{3}{5} J$, wenn $k = \frac{7}{5}$; ist aber $k = \frac{4}{3}$, so ist $J_u = \frac{1}{2} J$. Die Formel (37) zeigt, dafs, wenn k für ein beliebiges Gas nicht von der Temperatur abhängt, auch das Verhältnis $J_u : J$ bei Erwärmung des Gases konstant bleibt. Dieses bedeutet, dafs die hinzuströmende Wärme sich in konstantem Verhältnis auf die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und auf die Energie der übrigen im Gase vor sich gehenden Bewegungen verteilt, z. B. im Verhältnis $\frac{3}{5} : \frac{2}{5} = 3 : 2$ in zweiatomigen Gasen, für welche $k = 1{,}40$, oder zu zwei gleichen Teilen, wenn $k = 1{,}33$. Wir werden zu dieser Frage im § 15 zurückkehren.

§ 12. Wärmekapazität der Gase bei konstantem Drucke. Die ersten Bestimmungen der Wärmekapazität c_p für verschiedene Gase sind von Crawford, Lavoisier und Laplace, Clément und Desormes und Gay-Lussac ausgeführt worden. Die Resultate, welche diese Forscher erhielten, waren jedoch sehr ungenaue. Im Jahre 1812 erschien die klassische Arbeit von Delaroche und Bérard, welche die ersten zuverlässigen Resultate lieferten. Der Apparat, den diese Forscher benutzten, ist in Fig. 82 abgebildet. Das zu untersuchende Gas füllte zwei Blasen b und c und ein System von Röhren, welche sich in der Zeichnung rechts von den Punkten m und p befinden. Zu diesem System von Röhren gehört die spiralförmige Röhre im Kalorimeter s und die Röhre e, welche von Dämpfen siedenden Wassers umgeben ist und zur Erwärmung des durch sie hindurchgehenden Gases dient. Der ganze Apparat ist derart konstruiert, dafs eine und dieselbe Gasmenge, nach vorhergehender Erwärmung in der Röhre e, mehrfach durch das Kalorimeter hindurchströmt. Dies geschieht auf folgende Weise. Die Blasen c und b hängen in den hermetisch verschlossenen Gefäfsen C und D; sie sind direkt mit den Röhren m und p verbunden, deren Verlängerung die Röhren n und e bilden, welche zum Kalorimeter s führen und durch eine vertikale Wand hindurchgehen; diese schützt das Kalorimeter s vor der direkten Erwärmung durch das System Me. Zwischen der Röhre e und dem Kalorimeter s befindet sich ein vertikaler, etwas erweiterter Teil, welcher ein Thermometer enthält. Die Röhren pn und me sind mittels zweier sich kreuzender Röhren v und w verbunden; in diesem Teile des Systems befinden sich vier Hähne, welche zu den Röhren p, m, v und w gehören.

Aus den Gefäfsen C und D führen die Röhren q, die sich in je zwei Röhren verzweigen, in die Gefäfse a und d, wobei die eine der Zweigröhren fast bis an den Boden des Gefäfses reicht, während die andere, kurze, dicht unter dem Deckel endigt; diese sind ebenfalls mit Hähnen versehen. Die breiten Gefäfse A und B stehen mittels vertikaler Röhren, die unten mit Hähnen versehen sind, mit den Gefäfsen a und d in Verbindung; zwei an beiden Enden offene Röhren gehen durch die Deckel der Gefäfse A und B und reichen fast bis zu den unteren Öffnungen der letzteren. In A und B wird Wasser eingegossen; aus a und b kann das Wasser durch die seitlichen Hähne h herausgelassen werden.

Fig. 82.



Das Gas wird mehrfach aus b nach c und zurück getrieben, wobei es sich jedesmal in e erwärmt und seine Wärme an s abgiebt. Betrachten wir die in der Zeichnung dargestellte Anordnung, bei der das Gas sich in b befindet. Das in A eingegossene Wasser ist aus a herausgelassen und befindet sich, seit der vorhergehenden Periode des Experiments, in d; die Hähne von p und m sind geöffnet, die von w und v geschlossen; der eine der seitlichen Hähne h bei dem Gefäfse a ist geschlossen, der andere, bei d — geöffnet; der Hahn der vertikalen Röhre dB ist offen, der Hahn der Röhre aA — geschlossen; der Hahn in dem Zweigrohre rechts (von der Seite s aus gesehen) über d ist geöffnet, der benachbarte geschlossen; über dem Gefäfse a ist, umgekehrt, der Hahn der linken Röhre offen. Bei dieser Anordnung des Apparates fliefst das Wasser gleichmäfsig aus A (Mariottesche Flasche) in das Gefäfs a, wobei es die Luft aus demselben verdrängt, welche durch die Röhre s nach C entweicht. Hierdurch wird die Blase b komprimiert und das in derselben enthaltene Gas strömt in der Richtung *mesnp* in die Blase c, welche sich ausdehnt und die Luft aus dem Gefäfse D ver-

drängt; diese Luft geht durch q, steigt in Bläschen durch das Wasser im Gefäſse d auf, wobei sie letzteres allmählich anfüllt und das Wasser verdrängt, welches durch den seitlichen Hahn, der dem Hahn h entspricht, abflieſst. Wenn alles Gas aus b nach c hinübergeströmt ist, sind A und d fast leer, während a Wasser enthält. Nun gieſst man frisches Wasser in B ein und verstellt alle Hähne derart, daſs z. B. die Hähne von m und p geschlossen, die von w und v geöffnet sind. Jetzt geht das Wasser aus B hinüber nach d, die Luft aus d nach D, das Gas aus der Blase c in der Richtung $pvesnwm$ in die Blase b und, endlich die Luft aus C durch die rechte Abzweigung in das Gefäſs a, aus welchem das Wasser durch den seitlichen Hahn h abflieſst.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daſs das Gas in beiden Fällen zuerst e und dann das Kalorimeter s durchstreicht. Das bei der Abkühlung der Dämpfe in e sich bildende Wasser flieſst in ein Glas ab. Das zwischen e und s vertikal angebrachte Thermometer soll die Temperatur des Gases unmittelbar vor seinem Eintritt in das Kalorimeter angeben. Da indes dieses Thermometer infolge von Strahlung Wärme verliert, so zeigt es eine niedrigere Temperatur, als die gesuchte T des Gases. Delaroche und Bérard haben etwas willkürlich angenommen, daſs die Temperatur T gleich dem Mittel aus den Temperaturen des Dampfes und des Thermometers sei. So z. B. setzten sie in dem Falle, wo das Thermometer 92,6° zeigte und die Temperatur der Dämpfe 95,6° betrug, $T = 94{,}1°$.

Das Kalorimeter empfängt auch Wärme von der Röhre e, infolge des Wärmeleitungsvermögens der Verbindungsteile. Versuche, die bei Erwärmung der Röhre e vorgenommen wurden, ohne daſs dabei das Gas strömte, zeigten, daſs sich das Kalorimeter um 2,7° erwärmte.

Wir wollen uns auf eine kurze Besprechung der Versuche beschränken, welche Delaroche und Bérard mit dem beschriebenen Apparate angestellt haben. Sie bestimmten vor allem nach zwei verschiedenen Methoden das Verhältnis der Wärmekapazitäten verschiedener Gase zu einander.

Die erste Methode bestand in der Bestimmung der Maximalerhöhung der Temperatur des Kalorimeters, die bei ununterbrochenem Hindurchströmen des Gases durch dieses erreicht werden kann. Es sei P die Gewichtsmenge des Gases, welches durch das Kalorimeter in einem bestimmten Zeitraum (z. B. 10 Min.) hindurchströmt, c_p die Wärmekapazität des Gases, T die Temperatur des Gases beim Eintritt in das Kalorimeter, Θ die Temperatur des Kalorimeters, τ die Temperatur der umgebenden Luft und w die Wärmemenge, welche dem Kalorimeter infolge der Wärmeleitungsfähigkeit der Röhren zugeführt wird. Dann ist $Pc_p\,(T - \Theta) + w = a\,(\Theta - \tau)$, wo a der Proportionalitätsfaktor ist, da der Wärmezufluſs zum Kalorimeter, dessen Temperatur Θ sich bereits nicht mehr ändert, dem Verluste gleich ist,

welchen man proportional $\Theta - \tau$ annehmen kann. Vorläufige Versuche bei $P = 0$ ergaben, wie erwähnt, $\Theta - \tau = 2{,}7$; folglich ist $w = 2{,}7\,a$ und demnach

$$Pc_p(T - \Theta) = a(\Theta - 2{,}7 - \tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

Für ein zweites Gas ergiebt sich $P'c'_p(T' - \Theta') = a(\Theta' - 2{,}7 - \tau')$, woraus man dann das gesuchte Verhältnis $c'_p : c_p$ erhält.

Die **zweite Methode** bestand in der Bestimmung der zur Erwärmung des Kalorimeters um 4⁰ erforderlichen Gewichtsmenge P des Gases. Indem sie die Rumfordsche Methode (S. 200) anwandten, d. h. das Kalorimeter um 2⁰ unter die Temperatur der umgebenden Luft abkühlten, vermieden sie völlig die Notwendigkeit einer Korrektion wegen des Wärmeverlustes des Kalorimeters infolge von Strahlung, da die Erwärmung des letzteren gleichmäfsig erfolgte. Wir haben jetzt

$$Pc_p(T - \Theta) + w = 4\,C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

wo Θ die mittlere Temperatur des Kalorimeters und C die Wärmekapazität des ganzen Kalorimeters bezeichnet. Für ein zweites Gas erhalten wir $P'c'_p(T' - \Theta') + w = 4\,C$, wonach

$$\frac{c'_p}{c_p} = \frac{P(T - \Theta)}{P'(T' - \Theta')}.$$

Delaroche und Bérard haben die Wärmekapazität c_p der Luft nach drei Methoden bestimmt:

1. Unter Anwendung der Formel (42), durch Bestimmung des Koeffizienten a aus den Beobachtungen der Abkühlung des sich selbst überlassenen Kalorimeters; es ergab sich $c_p = 0{,}2898$.

2. Auf Grund der Formel (43), indem die Gröfse C bestimmt und die Gröfse w vernachlässigt wurde; es ergab sich $c_p = 0{,}2697$.

3. Durch Vergleich der maximalen Erwärmungen, welche zunächst durch einen Luftstrom und dann durch einen Strom heifsen Wassers bewirkt werden, gemäfs der ersten Methode; hiernach war $c_p = 0{,}2498$.

Im Mittel aus allen drei Zahlen ist $c_p = 0{,}2669$.

Wir führen hier einige Werte von c_p für verschiedene Gase, nach den Bestimmungen von Delaroche und Bérard, an:

	c_p		c_p
Luft	0,2669	Stickstoff	0,2754
Sauerstoff	0,2361	Kohlensäure	0,2210
Wasserstoff	3,2936	Kohlenoxyd	0,2884
Stickoxyd	0,2369	Äthylen	0,4207

Die Mängel bei den Experimenten von Delaroche und Bérard bestehen in der ungenauen Bestimmung der Temperatur T des in das Kalorimeter einströmenden Gases, in der Anwendung von Blasen, durch

welche die Gase diffundieren müssen, demzufolge letztere sich mi feuchter Luft, die sich in den Gefäfsen C und D befindet, vermenger und schliefslich, in der Anwendung der Newtonschen Formel fü den Fall grofser Temperaturdifferenzen, s. (42).

In der zwischen den Arbeiten von Delaroche und Bérard un den Arbeiten Regnaults liegenden Zeit wurden Bestimmungen de Wärmekapazität der Gase von Haycraft, Delarive und Marcet Apjohn, Suermenn und Joule ausgeführt.

Im Jahre 1862 erschien die klassische Arbeit von Regnault die wir jetzt besprechen wollen. Der Apparat, welchen Regnaul benutzte, war verschieden eingerichtet, je nachdem ob c_p für Gase unt hohem, oder unter einem geringen Drucke bestimmt wurde. I Fig. 83 ist der für hohe Drucke bestimmte Apparat abgebilde Das zu untersuchende Gas befindet sich in einem grofsen Metallreservoi das wir mit A bezeichnen wollen und das ungefähr 35 Liter G unter hohem Druck fafste. Aus A strömte das Gas ununterbroch durch Röhren in das Ölbad O, dann in das Kalorimeter C, aus de es frei in die Luft entwich. Das Reservoir A befand sich in eine grofsen, mit Wasser gefüllten Gefäfse; die Temperatur des Wasse blieb während des Experiments konstant. Die Gewichtsmenge P d Gases, welches durch das Kalorimeter strömte, wurde aus der A nahme des Druckes H des Gases im Reservoir A bestimmt. Auf Gru vorläufiger Versuche wurde die Abhängigkeit der Menge Ω des Gas im Reservoire A von seinem Drucke H bestimmt; die Abhängigk konnte durch eine empirische Formel von der Form

$$\Omega = a + bH + cH^2$$

ausgedrückt werden, wo a, b und c Konstanten sind. Mit der A nahme des Druckes H im Reservoire A mufste sich auch die G schwindigkeit, mit der das Gas durch den Apparat strömte, verringe Um ein gleichmäfsiges Strömen des Gases während der ganzen Da des Experiments zu erhalten, brachte Regnault in R einen besonder Regulator, welcher in Fig. 84 dargestellt ist, und aufserdem noch offenes Manometer M an, das mit einer Röhre in Verbindung sta Der Regulator R bestand aus einer Schraube r (Fig. 84), welche na unten in einen Konus auslief und einen Kopf mit Teilungen hatte, denen die Ablesungen mittels eines seitlich angebrachten Index gema worden. Durch Drehung des Schraubenkopfes konnte die Öffnu durch welche das Gas hindurchging, mehr oder weniger erweitert u dadurch der Druck reguliert werden, welchen das Gas vor dem Eintr in den Erwärmungsapparat C besafs und welcher mittels des Ma meters M gemessen wurde; die Angaben des letzteren mufsten währe des Experiments konstant bleiben. Bei dem für niedrige Drucke l stimmten Apparat wurde M durch M' ersetzt.

Fig. 83.

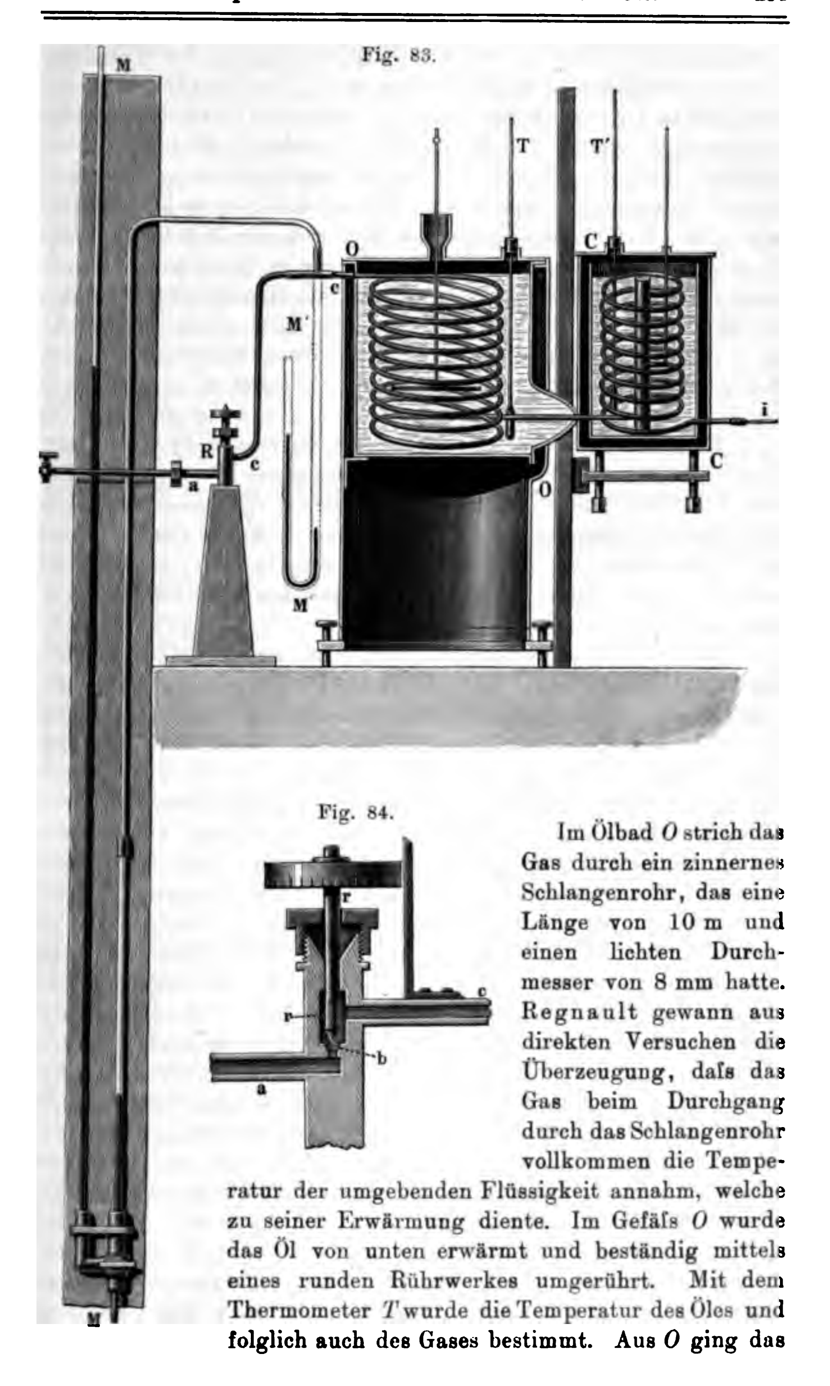


Fig. 84.

Im Ölbad *O* strich das Gas durch ein zinnernes Schlangenrohr, das eine Länge von 10 m und einen lichten Durchmesser von 8 mm hatte. Regnault gewann aus direkten Versuchen die Überzeugung, daſs das Gas beim Durchgang durch das Schlangenrohr vollkommen die Temperatur der umgebenden Flüssigkeit annahm, welche zu seiner Erwärmung diente. Im Gefäſs *O* wurde das Öl von unten erwärmt und beständig mittels eines runden Rührwerkes umgerührt. Mit dem Thermometer *T* wurde die Temperatur des Öles und folglich auch des Gases bestimmt. Aus *O* ging das

Gas längs einer Röhre durch eine vertikale Wand in das Kalorimeter C, welches ebenfalls ein Schlangenrohr enthielt. In dem für geringe Drucke bestimmten Apparat war das Schlangerohr durch vier runde, flache Metallgefäfse, die miteinander durch vertikale Röhrchen in Verbindung standen, ersetzt. Durch eingesetzte Wände war jedes der vier Gefäfse in einen spiralförmigen Kanal verwandelt. Indem das Gas durch das Schlangenrohr, oder durch diese Gefäfse, d. h. durch alle Windungen der vier Kanäle hindurchstrich, nahm es vollkommen die Temperatur des im Kalorimeter befindlichen Wassers an; das Kalorimeter enthielt noch ein Rührwerk und ein Thermometer. Das Öl in O wurde bis auf 100^0 oder 200^0 erwärmt; zur Bestimmung der Wärmekapazität bei niedrigen Temperaturen ersetzte Regnault das Öl durch eine Kältemischung, deren Temperatur — 30^0 betrug.

Für die Versuche bei hohem Druck brachte Regnault ein Kapillarrohr am Ende i der aus dem Kalorimeter hervorstehenden Röhre an. Auf diese Weise brachte er den Druck p des Gases, welches durch den Apparat strömte, auf vier Atmosphären; dieser Druck blieb in O und C konstant, da der Übergang des Druckes zum atmosphärischen nur innerhalb der Kapillarröhre und nahe bei ihrer Öffnung, aus der das Gas ausströmte, vor sich ging.

Bei einigen Experimenten brachte Regnault den Regulator R nicht auf dem Wege, den das Gas zwischen A und O nahm, an, sondern dort, wo das Gas aus dem Kalorimeter heraustrat; hierdurch erreichte er ein gleichmäfsiges Strömen des Gases durch den Apparat. Der Druck p des Gases entsprach hierbei dem Drucke H im Reservoire und nahm daher stetig ab. Die Ausdehnung des Gases, welche dieser Druckabnahme entspricht, fand jedoch in A statt; das Gas strömte durch das Kalorimeter bei konstantem Drucke, so dafs es auch in diesem Falle die Gröfse c_p war, welche gemessen wurde.

Bei der Berechnung der Wärmekapazität c_p mufste in Betracht gezogen werden, dafs das Kalorimeter während des Experimentes infolge von Strahlung Wärme verliert, infolge der Wärmeleitungsfähigkeit derjenigen Teile aber, durch welche es mit dem Ölbad O in Verbindung steht, Wärme aufnimmt. Der Gang der vollständigen Beobachtung ist daher folgender: Sobald die Temperatur des Bades O konstant geworden ist, wird im Laufe von 10 Minuten jede Minute die Temperatur θ des Kalorimeters und die Temperatur τ der umgebenden Luft beobachtet: nehmen wir an, dafs θ_0 und τ_0 die Mittelwerte aus 10 Ablesungen dieser Gröfsen seien, $\delta\theta_0$ sei die mittlere Änderung der Temperatur des Kalorimeters, welche positiv ist, wenn θ wächst. In diesem Fall kann man setzen $\delta\theta_0 = K + a(\tau_0 - \theta_0)$, wo K die Temperaturzunahme des Kalorimeters bedeutet, welche infolge von Wärmeleitung hervorgerufen wird. Nach der zehnten Beobachtung läfst man das Gas durch das Kalorimeter strömen, wobei man jede Minute die

Temperatur des Kalorimeters, sowie die der umgebenden Luft beobachtet. Nimmt man die arithmetischen Mittel aus zwei aufeinander folgenden Ablesungen, so erhält man die mittleren Temperaturen θ_1, θ_2, $\theta_3 \ldots \theta_n$ des Kalorimeters und die mittleren Temperaturen τ_1, τ_2, $\tau_3 \ldots \tau_n$ der umgebenden Luft für jede der n Minuten, während welcher das Durchströmen des Gases durch das Kalorimeter erfolgte. Nach Absperrung des Gases werden die Beobachtungen noch im Laufe von 10 Minuten fortgesetzt, und es seien nun θ_0' und τ_0' die betreffenden Mittelwerte, $\delta\theta_0'$ die mittlere Änderung der Temperatur des Kalorimeters im Laufe einer Minute. Entsprechend der ersten Gleichung haben wir jetzt $\delta\theta_0' = K + a(\tau_0' - \theta_0')$. Aus diesen beiden Gleichungen bestimmt man die Gröfsen K und a. Darauf berechnet man für jede der n Minuten, während welcher das Gas durch das Kalorimeter strömte, die Gröfse $\delta\theta_i = K + a(\tau_i - \theta_i)$, wo $i = 1, 2, 3 \ldots n$. Die Summe der Gröfsen $\delta\theta_i$, d. h. $\sum_1^n \delta\theta_i$ ergiebt die Temperaturzunahme des Kalorimeters, welche nicht von dem durch ihn hindurchstreichenden Gase herrührt; diese Summe, die übrigens auch eine negative Gröfse sein kann, mufs von der Temperatur Θ_2, die zu Ende der $n$ten Minute, als der Gasstrom abgesperrt wurde, abgezogen werden, um die durch das Gas bewirkte Temperaturerhöhung des Kalorimeters zu erhalten. Es sei Θ_1 die Temperatur des Kalorimeters in dem Momente, wo das Strömen des Gases beginnt, und C die Wärmekapazität des Kalorimeters. In diesem Falle hat das Kalorimeter von dem Gase die Wärme $C(\Theta_2 - \Sigma\delta\theta_i - \Theta_1)$ erhalten. Die Gewichtsmenge P des Gases hat sich von der Anfangstemperatur T des Erwärmungsapparates bis zur Temperatur des Kalorimeters abgekühlt, welche während der einzelnen Minuten gleich θ_1, θ_2, $\theta_3 \ldots \theta_n$ war. In diesem Falle hat das Gas so viel Wärme abgegeben, als wenn die ganze Masse desselben sich bis zum Mittel aus diesen n Temperaturen, welches wir mit $\frac{\Sigma\theta_i}{n}$ bezeichnen, abgekühlt hätte. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichung

$$P c_p \left(T - \frac{\Sigma\theta_i}{n}\right) = C(\Theta_2 - \Sigma\delta\theta_i - \Theta_1),$$

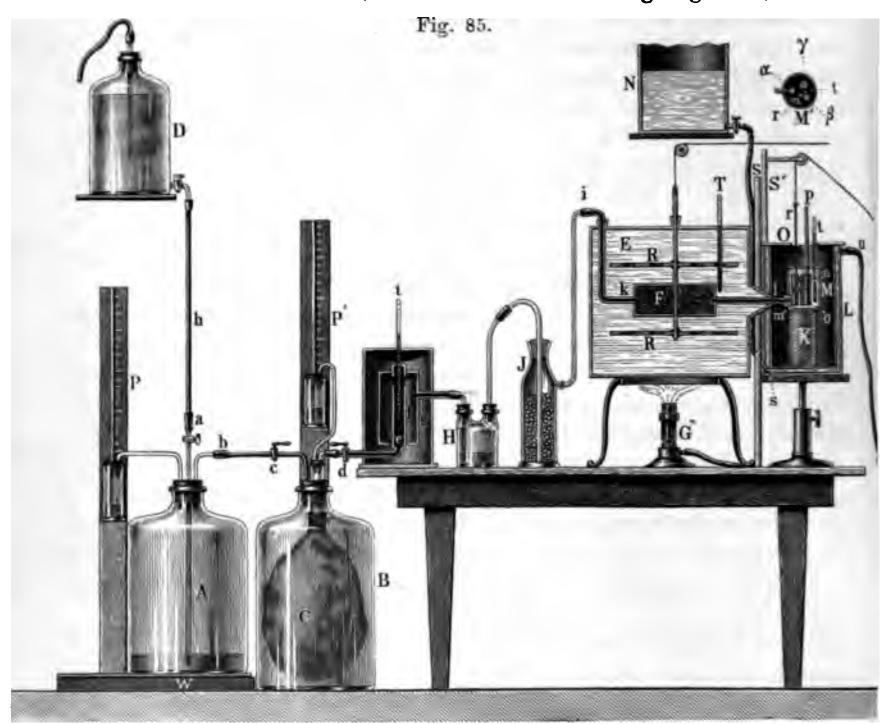
welche auch zur Bestimmung von c_p dient.

Auf die Resultate der Versuche von Regnault werden wir weiter unten zurückkommen.

Im Jahre 1876 erschien die Arbeit von E. Wiedemann, dem es gelang, c_p für verschiedene Gase und bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen; er benutzte hierbei einen Apparat von viel geringeren Dimensionen. Das Wesentliche bei diesem Apparate besteht darin, dafs die Erwärmung und Abkühlung nicht in langen Schlangenröhren, sondern in verhältnismäfsig kleinen Gefäfsen erfolgt, welche mit Kupfer-

oder Silberspänen gefüllt sind; hierbei kommt das Gas mit einer sehr grofsen Oberfläche in Berührung, die zu seiner Erwärmung oder Abkühlung dient. Der Wiedemannsche Apparat ist in Fig. 85 abgebildet. Das Gas befindet sich in einer Kautschukblase *C*, aus welcher es nach der Methode von Delaroche und Bérard verdrängt wird: das Wasser fliefst aus *D* nach *A*, wobei die Luft aus *A* nach *B* hinübergeht. Die Wassermanometer *P* und *P'* dienen zur Bestimmung des Druckes in *A* und *B*. Die aus *C* entwichene Gasmenge wird nach dem Gewichte des Wassers, welches nach *A* hinübergezogen ist, mittels

Fig. 85.



der Angaben der Manometer *P* und *P'* und nach der Temperatur des Gases, welche im Apparat *cfg* mittels des Thermometers *t* gemessen wird, bestimmt. Das Gas geht durch das Glasgefäfs *H*, welches Schwefelsäure oder Quecksilber enthält und dazu dient, die Geschwindigkeit, mit der das Gas strömt, bequemer verfolgen zu können, und ferner durch das Gefäfs *J*, welches mit Glasperlen gefüllt ist, die den Zweck haben, etwaige Spuren der Säure, die sich in *H* mit dem Gase vermischt haben, zurückzuhalten. Weiterhin streicht das Gas durch den Erwärmungsapparat *F*, welcher aus einer Kupferröhre von 11 cm Länge und 4 cm Weite besteht und mit Kupferspänen angefüllt ist;

st von Wasser oder geschmolzenem Parafin umgeben; R ist das
erk, T das Thermometer. Das Gas tritt aus dem Erwärmungs-
te in das kleine silberne Kalorimeter M, welches auf den Cylinder
gesetzt ist; letzterer ist aus Metalldrahtnetz angefertigt und be-
sich in dem Gefäfse L, zwischen dessen Doppelwänden das Wasser
in der Richtung $Nssuq$ fliefst. Das Kalorimeter besitzt eine
on 5,5 cm, eine Breite von 4,2 cm; die silberne Wand desselben
5 mm dick; das Kalorimeter enthält nur 60 g Wasser.

der Zeichnung M' (rechts oben!) ist der Querschnitt des Kalori-
abgebildet. In demselben befindet sich die kleine Rührvorrich-
und drei silberne vertikale Cylinder α, β und γ von 41 mm
und 9 mm Breite; diese Cylinder sind vollständig mit Silber-
angefüllt. Das Gas gelangt von unten in den Cylinder α, dann
en in den Cylinder β, von unten in den Cylinder γ und ent-
schliefslich durch die Röhre p nach aufsen.

egnault fand folgende Werte für die mittlere Wärmekapazität
dener Gase zwischen 20° und 200° (siehe die untenstehende
).

der zweiten Spalte sind die Werte $c_p \delta$ gegeben, wo δ die
keit des Gases, auf Luft bezogen, d. h. Wärmekapazität
er Volumen des Gases bedeutet, wobei diese Volumina so
sind, dafs sie dem Volumen einer Gewichtseinheit Luft gleich

	Wärmekapazität bei konstantem Drucke, bezogen	
	auf gleiche Gewichte (für Wasser ist $c_p = 1$)	auf gleiche Volumen
	c_p	$c_p \delta$
. . . .	0,2375	0,2375
ff.	0,2438	0,2365
ff	0,2175	0,2405
toff	3,4090	0,2359
xyd	0,2450	0,2376
rd	0,2317	0,2406
rdul	0,2262	0,3447
. . . .	0,1210	0,2964
äure	0,2169	0,3307
iak	0,5084	0,2996
ige Säure	0,1544	0,3414
. . . .	0,5929	0,3277
. . . .	0,4045	0,3909
yl C_2H_5Cl	0,2238	0,6096

Diejenigen Zahlenwerte in der letzten Spalte, die sich auf Gase beziehen, welche von dem Sättigungspunkt weit entfernt sind, und zwar N_2, O_2, H_2, CO und NO, sind einander fast gleich. Dieses berechtigt uns zur Aufstellung folgenden Gesetzes:

Bei gegebenem Druck besitzen gleiche Volumina idealer Gase die gleiche Wärmekapazität. Diese gleichen Volumina enthalten nach dem Gesetze von Avogadro (Bd. I) eine gleiche Anzahl von Molekülen; es folgt daher aus dem Gesagten, dafs die molekulare Wärmekapazität aller idealen Gase eine und dieselbe ist.

Für elementare zweiatomige Gase ergiebt sich hieraus folgendes Resultat: Die Atomwärme aller elementaren zweiatomigen idealen Gase ist eine und dieselbe.

	c_p	Atomgewicht	Atomwärme
O_2	0,2175	16	3.480
N_2	0,2438	14	3,413
H_2	3,4090	1	3,409

Die von Wiedemann gefundenen Zahlen kommen gröfstenteils denen von Regnault sehr nahe, wenn man die Korrektion für die Abhängigkeit der Wärmekapazität des Wassers von der Temperatur, welche bei den genannten Beobachtern nicht die gleiche war, anbringt. Nach Einführung dieser Korrektion ergeben sich folgende Zahlen:

	c_p zwischen 0° und 200°	
	Regnault	E. Wiedemann
Luft	0,2386	0,2391
Wasserstoff	3,424	3.413
Kohlenoxyd	0,2426	0,2461
Kohlensäure	0,2171	0,2175
Stickoxyd	0,2272	0,2271
Äthylen	0,4058	0,4186
Ammoniak	0,5106	0,5314

Tumlirz (1900) fand für Wasserdampf $c_p = 0{,}4741$.

E. Wiedemann fand, dafs Substanzen, welche im flüssigen Zustande eine grofse spezifische Wärme besitzen, auch im gasförmigen Zustande ein grofses c_p haben. Ferner fand er, dafs die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c von der Temperatur nur wenig vom Aggregatzustande abhängt und dafs sie mit der Gröfse c zunimmt.

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität c_p von der Temperatur ist von Regnault und E. Wiedemann untersucht worden. Regnault fand, dafs für Luft und Wasserstoff c_p von der Temperatur nicht abhängt. So erhielt er z. B. für Luft die mittlere Wärmekapazitäten

von — 30° bis + 10° $c_p = 0{,}237\,71$,
0° bis 100° 0,237 41,
0° bis 200° 0,237 51.

E. Wiedemann fand ebenfalls, dafs c_p für Luft, Wasserstoff und Kohlenoxyd von der Temperatur unabhängig ist. Eine Bestätigung dieses Resultates fand Witkowski für Luft bei sehr niedrigen Temperaturen, nach einer Methode, ähnlich derjenigen, welche Regnault und E. Wiedemann anwandten; es erwies sich, dafs die Gröfse c_p für Luft bis $t = -140°$ von t nicht abhängt.

Ein ganz anderes Resultat ergiebt sich für Gase, die sich leicht verflüssigen lassen. Regnault fand für CO_2

zwischen — 30° und + 10° $c_p = 0{,}1843$,
+ 10° und 100° 0,2025,
+ 10° und 210° 0,2169.

Hiernach ergeben sich folgende Werte der Wärmekapazitäten c_p bei verschiedenen Temperaturen für CO_2:

0° . . . . $c_p = 0{,}1870$,
100° 0,2145,
200° . . . . 0,2396.

Mit der Zunahme der Temperatur wächst die Gröfse c_p rasch. E. Wiedemann giebt folgende Formeln:

		0°	100°	200°
Kohlensäure . . .	$c_p = 0{,}1952 + 0{,}000\,229\,t$	0,1952	0,2169	0,2387
Äthylen	$c_p = 0{,}3364 + 0{,}000\,825\,t$	0,3364	0,4189	0,5015
Stickoxydul . . .	$c_p = 0{,}1983 + 0{,}000\,230\,t$	0,1983	0,2212	0,2442
Ammoniak	$c_p = 0{,}5009 + 0{,}000\,310\,t$	0,5009	0,5319	0,5629

Die Differenz der Gröfsen c_p bei 0° und 200° erreicht für Äthylen 49 Proz.

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität c_p vom Drucke p ist von Regnault für Luft, Wasserstoff und CO_2 untersucht worden. Es erwies sich, dafs die Wärmekapazität c_p der genannten Gase vom Drucke unabhängig ist. Die Versuche von Joly, von denen weiter unten die Rede sein wird, gaben indes bereits zu Zweifeln hinsichtlich der Richtigkeit dieses Resultates Anlafs. Zu gänzlich widersprechenden Resultaten führten die Versuche von Lussana, welche seit dem Jahre 1894 in einer Reihe von Abhandlungen publiziert wurden. Der Apparat von Lussana bestand aus zwei eisernen Cylindern A und B, von denen der erste das zu untersuchende Gas enthielt, der zweite mit Quecksilber gefüllt war. Durch abwechselndes Heben und Senken der Cylinder konnte das Gas aus A nach B und zurück getrieben werden, wobei das Gas auf dem Wege von A nach B durch den Er-

wärmer und das Kalorimeter strömte. Auf dem Rückwege strömte das Gas direkt von B nach A. Bei den ersten Versuchen brachte Lussana den Druck des Gases im Apparate auf 45 Atmosphären und untersuchte Luft, Wasserstoff, Methan, Kohlensäure, Äthylen und Stickoxyd. Er fand, dafs die Wärmekapazität c_p für alle Gase schnell wächst, wenn der Druck p zunimmt, und dafs c_p durch die empirische Formel

$$c_p = a + b(p - 1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44$$

ausgedrückt werden kann. Der Zahlenwert der Konstanten a und b ist folgender:

	a	b		a	b
Luft . . .	0,237 07	0,001 498	Kohlensäure	0,201 30	0,001 919
Wasserstoff	3,402 5	0,013 300	Äthylen .	0,403 87	0,001 602
Methan . .	0,591 5	0,003 463	Stickoxyd .	0,224 80	0,001 836

Der Druck p ist in Atmosphären gegeben. Diese Zahlen ergeben folgende Zunahme der Gröfse c_p in Prozenten bei einer Druckzunahme von 1 bis 41 Atmosphären:

Luft	21 Proz.	Kohlensäure	38 Proz.
Wasserstoff	15 „	Äthylen	12 „
Methan	23 „	Stickoxyd	33 „

Für die Wärmekapazität γ_p der Volumeinheit giebt Lussana die Formel

$$\gamma_p = a' + b'(p - 1) + c'(p - 1)^2 \quad . \quad . \quad . \quad (45$$

wo z. B. für Luft

$a' = 0{,}000\,390\,78$, $b' = 0{,}000\,275\,23$, $c' = 0{,}000\,002\,061\,4$ ist.

Nachdem Lussana die Konstruktion seines Apparates etwas abgeändert hatte, untersuchte er c_p bei Drucken bis zu 106 Atmosphären und bei Temperaturen von 73° bis 210°. Die erste Versuchsreihe bei 78° und bei Drucken von 31,5 bis 103,25 Atmosphären gab für Luft die Formel

$$c_p = 0{,}237\,02 + 0{,}001\,550\,4\,(p - 1) - 0{,}000\,001\,959\,1\,(p - 1)$$

Wenn sich die Resultate dieser Arbeiten als zuverlässig erweisen sollten, so werden sie von sehr grofser Bedeutung sein. Lussana hat im Jahre 1896 auch c_p für Kohlensäure bei verschiedenen t und untersucht. Wir lassen hier einige der Zahlenwerte für c_p (p ausgedrückt in Atmosphären) folgen:

p	13,2°	38,0°	67,6°	98,1°	114,9°
24,25	—	0,2882	0,2465	—	—
54,10	0,7301	0,3257	0,2753	—	—
61,70	0,8900	0,4384	0,3227	0,3172	0,3133
75,80	1,4713	0,7315	0,4842	0,4615	0,3854
85,40	2,1096	0,9954	—	0,5972	0,5324
86,90	—	—	0,6832	—	—

In einer späteren Arbeit (1897) erhielt Lussana im allgemeinen eine etwas geringere Abhängigkeit der Gröfse c_p von p.

Die Molekularwärmen sind gleich $c_{\mu,p} = \mu c_p$ und $c_{\mu,v} = \mu c_v$, wo μ das Molekulargewicht bedeutet. Auf S. 236 wurde bereits darauf hingewiesen, dafs konstante Gase gleiche Molekularwärme besitzen. Multipliziert man die Atomwärmen des Sauerstoffs, Stickstoffs und des Wasserstoffs mit 2, so erhält man die Molekularwärmen bei konstantem Drucke:

	O_2	N_2	H_2
$c_{\mu,p} =$	6,96	6,83	6,82

Weitere Zahlenwerte werden unten angeführt werden. Die Gröfse $c_{\mu,p} = \mu c_p$ wächst mit der Temperatur, wie auch c_p. Le Chatelier ist der Meinung, dafs man für alle Gase und Dämpfe setzen kann

$$c_{\mu,p} = 6{,}5 + aT \quad \ldots \ldots \quad (46)$$

wo T die absolute Temperatur und a eine Konstante bedeutet, die für H_2, N_2, O_2 und CO nahezu 0,0010 beträgt; für Gase, deren Moleküle einen komplizierteren Bau haben, ist a gröfser als diese Zahl, z. B.

	NH_3	CO_2	C_2H_4	$CHCl_3$	C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$ Äther
$a =$	0,0071	0,0084	0,0137	0,0305	0,0510	0,0738

Die Formel (46) ergiebt bei sehr hohen Temperaturen sehr hohe Werte für die Molekularwärme. Wir werden uns im nächsten Paragraphen mit den Versuchen bekannt machen, welche für $c_{\mu,v}$ tatsächlich grofse Werte bei sehr hohen Temperaturen ergaben. Die Beziehung zwischen $c_{\mu,p}$ und $c_{\mu,v}$ ist, wenigstens für die idealen Gase, durch die Formel (33) S. 224 gegeben.

§. 13. Wärmekapazität der Gase bei konstantem Volumen. Sämtliche Bestimmungsmethoden der Wärmekapazität c_v können in drei Gruppen geteilt werden. Zur Gruppe I gehört die Bestimmung von c_v durch Berechnung mit Hilfe der Formel, welche die Gröfse der Differenz $c_p - c_v$ bestimmt; nach dieser Formel erhält man c_v, wenn c_p bekannt ist. Die Gruppe II bilden die direkten experimentellen Messungen der Gröfse c_v. Zur Gruppe III rechnen wir alle Methoden der experimentellen Bestimmung der Gröfse $k = c_p : c_v$; sind k und c_p bekannt, so findet man c_v. In diesem Paragraphen werden wir nur die beiden ersten Gruppen betrachten.

I. Bestimmung von c_v auf Grund der Formel für $c_p - c_v$. Für die idealen Gase haben wir die Formel, s. (28) und (29),

$$c_v = c_p - AR = c_p - \frac{0{,}0688}{\delta} \quad \ldots \quad (47)$$

wo δ die Dichtigkeit, bezogen auf Luft, bedeutet. Nimmt man für Luft $c_p = 0,2388$ an, so erhält man für dieselbe ($\delta = 1$) $c_v = 0,2388 - 0,0688 = 0,1700$.

Auf die nämliche Weise berechnen wir c_v auch für einige andere Gase; da wir jetzt c_p und c_v kennen, so können wir $k = c_p : c_v$ und folglich ebenfalls das Verhältnis der Energie der fortschreitenden Bewegung J_u zu dem ganzen Vorrat der Energie J im Gase berechnen, indem wir die Formel (37) S. 225 benutzen.

Man erhält auf diese Weise z. B. folgende Zahlen:

	δ	c_p	c_v	$k = \frac{c_p}{c_v}$	$\frac{J_u}{J} = \frac{2}{3}(k-1)$
Luft	1	0,2388	0,1700	1,404	0,606
Sauerstoff	1,1056	0,2185	0,1563	1,398	0,597
Stickstoff	0,9713	0,2446	0,1738	1,407	0,611
Wasserstoff	0,0693	3,4240	2,4269	1,408	0,614
Kohlenoxyd	0,9678	0,2442	0,1732	1,410	0,615

Regnault und E. Wiedemann fanden, dafs c_p für Luft Wasserstoff und Kohlenoxyd von der Temperatur nicht abhängt. Die Formel (47) zeigt, dafs also auch c_v für die genannten konstanten Gase von der Temperatur nicht abhängt. Für CO_2 und andere Gase wächst c_p mit der Temperatur; dementsprechend mufs auch c_v wachsen, wenn nur die Formel (47) auf die gegebenen Gase anwendbar ist. Die auf Seite 236 angeführten Zahlen von E. Wiedemann ergeben für

		c_v	k	$\frac{J_u}{J}$
Kohlensäure	0°	0,1493	1,303	0,4545
	100°	0,1722	1,263	0,3945
Stickoxyd	0°	1,1530	1,295	0,442
	100°	1.1760	1,256	0,384
Ammoniak	0°	0,3853	1.299	0,448
	100°	0,4163	1,277	0,413
Äthylen	0°	0,2658	1,266	0.399
	100°	0,3483	1,202	0,303

Wenn c_p tatsächlich von p unabhängig wäre, wie dies Regnault gefunden hat, so müfste auf Grund der Formel (47) auch c_v von p unabhängig sein. Wenn die von Lussana erhaltenen Resultate richtig sind, so mufs c_v mit dem Drucke p wachsen.

Nach der Formel (33) ist angenähert

$$c_{u,v} = c_{u,p} - 2.$$

Die auf S. 239 angeführten Zahlenwerte für $c_{\mu,p}$ ergeben für die Molekularwärme bei konstantem Volumen:

	O_2	N_2	H_2
$c_{\mu,v} =$	4,96	4,83	4,82

Die Formel (46) ist nur auf Gase anwendbar, die von den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac wenig abweichen. Weiter unten wird eine Formel entwickelt werden, die sich auf alle Körper bezieht und zwar:

$$c_p - c_v = A\,T\,\frac{dv}{dt}\,\frac{dp}{dt} \quad \ldots \ldots \quad (48)$$

wo A, wie in (47), das thermische Arbeitsäquivalent, T die absolute Temperatur bedeutet. Für ideale Gase ist $pv = RT$, wonach $v = \frac{RT}{p}$, $p = \frac{RT}{v}$, $\frac{dv}{dt} = \frac{R}{p}$, $\frac{dp}{dt} = \frac{R}{v}$, und folglich, $c_p - c_v = AT\frac{R^2}{pv}$ $= AR$ (da RT sich gegen pv hebt), d. h. es ergiebt sich wieder die Formel (47). Gemäfs der von uns angenommenen Bezeichnung, S. 145, haben wir

$$\frac{dv}{dt} = v_0\,\alpha_v \qquad \frac{dp}{dt} = p_0\,\alpha_p,$$

wo v_0 und p_0 auf 0° bezogen sind, und α_v den Koeffizienten der Volumenausdehnung, α_p den thermischen Druckkoeffizienten bedeutet. Statt (47) können wir schreiben

$$c_p - c_v = A\,T v_0 p_0\,\alpha_v\,\alpha_p \quad \ldots \ldots \quad (49)$$

Mit Benutzung der Formeln (48) oder (49) kann man eine der Wärmekapazitäten c_p oder c_v berechnen, wenn die andere und die Gröfsen $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dp}{dt}$ bekannt sind. Auf diese Weise verfuhren Amagat und Witkowski, wie wir weiter unten sehen werden.

II. Direkte experimentelle Bestimmung der Gröfse c_v. Derartige Bestimmungen sind von Joly bei mittleren Temperaturen, von Mallard und Le Chatelier und Anderen bei sehr hohen Temperaturen gemacht worden.

A. Versuche von Joly. Auf S. 209 haben wir das Prinzip des Dampfkalorimeters dargelegt und den Bunsenschen Apparat beschrieben. Auf dasselbe Prinzip gestützt, konstruierte Joly sein Differentialdampfkalorimeter, mit dem er die Wärmekapazität c_v der Gase mafs, indem er die zur Erwärmung derselben erforderliche Wärmemenge bestimmte, wenn sich die Gase in einem von allen Seiten geschlossenen Raume und zwar in einer hohlen Metallkugel befinden. Der Jolysche Apparat ist in Fig. 86 (a. f. S.) abgebildet. An dem Wagebalken einer sehr empfindlichen Wage sind zwei dünnwandige

Kupferkugeln aufgehängt, von denen jede ein Volumen von etwa 158 ccm und ein Gewicht von 92,2 g hat. Die Wärmekapazitäten derselben sind völlig ausgeglichen, indem zu derjenigen der beiden Kugeln, welche zuerst eine geringere Wärmekapazität, als die andere aufwies, kleine Kupferstückchen hinzugefügt werden. In die eine der Kugeln wurde Gas bis zu einem Druck von 27 m Quecksilber eingepumpt; aus der anderen Kugel wurde die Luft ausgepumpt oder sie wurde mit Gas bei normalem Druck gefällt. Beide Kugeln werden in eine Dampfkammer gesetzt und darauf auf der Wage die Differenz p der Gewichtsmengen Wasser, die sich auf den Kugeln niederschlugen, bestimmt. Diese Differenz gab ihre latente Wärme $p\lambda$ zur Erwärmung des Gases ab, denn für die Erwärmung der Kugel und der übrigen Teile sind gleiche Wärmemengen von der einen wie von der anderen Seite erforderlich. Wenn t die Anfangstemperatur der Kugeln, T die Temperatur des Dampfes und q die Differenz der Gewichtsmengen des Gases in den beiden Kugeln bedeutet, so haben wir, s. (22) S. 209, $qc_v(T - t) = p\lambda$, woraus sich die gesuchte Wärmekapazität c_v ergiebt. Joly erhielt für Luft und Kohlensäure ein recht rasches Anwachsen der Gröfse c_v mit dem Drucke. Für Luft hat er die empirische Formel $c_v = 0{,}17151 + 0{,}02788\,\varrho$ gegeben, wo ϱ die Dichtigkeit der Luft, bezogen auf Wasser, bedeutet, so dafs $\varrho = 0{,}001293$ bei einem Drucke von 1 Atmosphäre. Für CO_2 stellte Joly zuerst die Formel $c_v = 0{,}16577 + 0{,}2064\,\varrho$, dann aber die kompliziertere Formel $c_v = 0{,}1650 + 0{,}2125\,\varrho + 0{,}3400\,\varrho^2$ auf, in der ϱ die Dichtigkeit dieses Gases, bezogen auf Wasser, bedeutet.

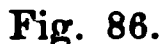
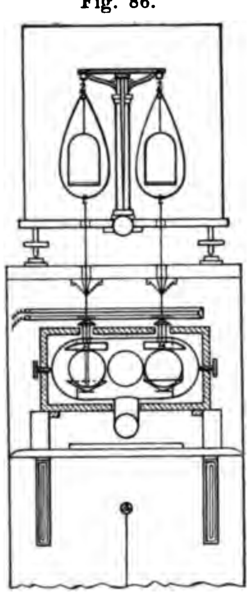


Fig. 86.



Bei einem Druck von 1 Atmosphäre erhält man $c_v = 0{,}1654$; bei 21,66 Atmosphären ist die Wärmekapazität $c_v = 0{,}17386$. Versuche mit Wasserstoff ergaben für c_v eine geringe Abhängigkeit vom Drucke.

Wir haben auf S. 241 erwähnt, dafs Amagat und Witkowski die Formel (48) zur Berechnung der Gröfse c_p benutzt haben. Die Versuche von Joly ergeben c_v bei hohen Drucken, bei denen c_p nicht leicht zu bestimmen ist. Unter Benutzung der empirischen Formel für c_v, welche Joly für CO_2 aufstellte, und der von ihm selbst bestimmten Gröfsen $\frac{dv}{dt}$ und $\frac{dp}{dt}$, berechnete Amagat c_p und $k = c_p : c_v$ bei verschiedenen Temperaturen (bis 100°) und bei Drucken bis

200 Atmosphären. Es zeigte sich, dafs die Gröfse c_v bei 50° ein Maximum bei etwa 100 Atmosphären erreicht, das 1,4161 beträgt. Bei derselben Temperatur und bei demselben Drucke erreicht die Gröfse k den sehr grofsen Wert $k = 4{,}633$. Witkowski berechnete c_v für Luft bei verschiedenen p, indem er die Formel

$$\frac{d c_p}{d p} = -A T \frac{d^2 v}{d t^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (50)$$

benutzte, welche im Kapitel über die Grundlagen der Thermodynamik entwickelt werden wird. Darauf fand er mit Hülfe der Formel (48) c_v und endlich k für verschiedene t und verschiedene Dichtigkeiten δ der Luft, bezogen auf die normale Dichtigkeit (0° und 760 mm). Nachstehend geben wir einige von seinen Zahlenwerten für k.

$\delta =$	10	30	60	100
0°	1,42	1,44	1,53	1,60
— 60°	1,42	1,49	1,58	1,72
— 100°	1,44	1,53	1,71	2,10
— 120°	1,45	1,56	1,79	—
— 140°	1,38	1,46	1,54	1,80

Wie ersichtlich, erreicht k das Maximum bei — 120°.

Linde hat ebenfalls c_p für Luft bei niedrigen t und grofsen p berechnet. Indem er $c_p = 0{,}237$ bei $t = 0°$ und $p = 1$ Atmosphäre setzte, erhielt er z. B. $c_p = 0{,}846$ bei $t = -100°$ und bei $p = 70$ Atmosphären.

B. Versuche von Mallard und Le Chatelier u. a. Mallard und Le Chatelier haben die Wärmekapazität c_v bei sehr hohen Temperaturen bestimmt, indem sie den Maximaldruck explosiver Gasgemische während der Explosion beobachteten. Dieser Druck gewährt die Möglichkeit die Temperatur und hieraus die Wärmekapazität der Mischung zu berechnen, da die bei der Explosion frei werdende Wärmemenge auf Grund thermochemischer Untersuchungen bekannt ist. Die Beimischung gleicher Volumen O_2, N_2, H_2 und CO zum explosiven Gasgemisch (z. B. zu Knallgas) bewirkte eine gleiche Erniedrigung der Maximaltemperatur, woraus folgt, dafs die Wärmekapazität c_v dieser Gase bis 2700° die gleiche ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Molekularwärme dieser Gase ungefähr gleich (s. S. 241).

$$c_{\mu,v} = 4{,}9.$$

Mallard und Le Chatelier fanden, dafs c_v vom Drucke unabhängig ist, sogar dann, wenn letzterer 6000 Atmosphären erreicht. Mit der Temperatur t steigt die Wärmekapazität $c_{\mu,v}$ rasch nach folgenden Formeln:

O_2, N_2, H_2 CO . . . . $c_{\mu,v} = 4{,}76 + 0{,}002\,44\,t$
CO_2 . . . . $c_{\mu,v} = 6{,}50 + 0{,}007\,74\,t$
H_2O (Dampf) . . . . $c_{\mu,v} = 5{,}78 + 0{,}005\,72\,t$

Vieille und Berthelot haben im allgemeinen diese Resultate bestätigt; sie fanden bei hohen Temperaturen ($t > 2000^0$)

für CO_2 . . . . $c_{\mu,v} = 19,1 + 0,0030(t - 2000)$
für H_2O (Dampf) . . . . . . $c_{\mu,v} = 16,2 + 0,0038(t - 2000)$

Die Formel von Mallard und Le Chatelier ergiebt für CO_2

bei 2000^0 . . . . $c_{\mu,v} = 21,98$
bei 3000^0 . . . . $c_{\mu,v} = 29,72$

während man nach der Formel von Vieille und Berthelot bei denselben Temperaturen die Zahlen 19,1 und 22,1 erhält.

Aus den Versuchen von E. Wiedemann (S. 233) erhält man für CO_2 bei 0^0 und 100^0 die Wärmekapazitäten $c_{\mu,v} = 6,54$ und 7,48, was mit der Formel von Mallard und Le Chatelier gut übereinstimmt, da sich nach dieser die entsprechenden Zahlen 6,50 und 7,27 ergeben.

§ 14. Experimentelle Bestimmung der Gröfse $k = c_p : c_v$. Wenn sich für ein gegebenes Gas die Gröfse k durch direkte Versuche bestimmen läfst, so können wir c_v finden, wenn die Gröfse c_p bekannt ist.

Man kann auch c_p und c_v direkt finden, wenn k bekannt ist und man voraussetzen kann, dafs sich das Gas bezüglich seiner Eigenschaften nicht allzu sehr von dem idealen Gase abweicht. Wir haben gesehen, dafs $c_p - c_v = \frac{0,0688}{\delta}$, s. (29) S. 224, wo δ die Dichtigkeit des Gases, bezogen auf Luft, bedeutet. Wir wissen ferner, dafs das Molekulargewicht $\mu = 28,88\,\delta$ (Bd. I) ist; folglich ist

$$c_p - c_v = \frac{0,0688 \times 28,88}{\mu} = \frac{1,987}{\mu}.$$

Kombinieren wir diese Formel mit der Gleichung $c_p = kc_v$, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} c_v &= \frac{1,987}{\mu(k-1)} \\ c_p &= \frac{1,987\,k}{\mu(k-1)} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (51$$

Nach diesen Formeln kann man c_p und c_v berechnen, wenn k gefunden ist. Als Beispiel wird uns weiter unten die Berechnung von c_p und c_v für Quecksilberdämpfe dienen.

Für die experimentelle Bestimmung der Gröfse k giebt es mehrere Methoden.

1. Methode von Clement und Desormes. Eine detaillierte Geschichte dieser Methode ist von Maneuvrier gegeben worden. Es sei eine gewisse Gasmenge beim Anfangsvolumen v_0, beim Druck p_0

und bei der absoluten Temperatur T_0 gegeben. Wir ändern plötzlich das Volumen des Gases derart, dafs der Übergang desselben in den neuen Zustand, welcher durch die Gröfsen v, p und T bestimmt wird, als ein adiabatischer angesehen werden kann. Darauf bringen wir das Gas auf seine Anfangstemperatur T_0, indem wir es bei konstantem Volumen v erwärmen oder abkühlen. Wir haben dann drei Zustände des Gases:

I	v_0	p_0	T_0	adiabatischer Übergang (I–II)
II	v	p	T	
III	v	p_1	T_0	Änderung bei konstantem Volumen (II–III)

Der neue Druck im dritten Zustande ist mit p_1 bezeichnet. Beobachtet man die drei Drucke p_0, p und p_1, so kann man k berechnen. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem eine adiabatische Kompression oder Ausdehnung bewirkt wird. Im ersten Falle ist $v < v_0$, folglich $p > p_0$ und $p_1 > p_0$, denn in den Fällen I und III sind die Temperaturen gleich; ferner ist $T > T_0$, denn bei der Kompression erwärmt sich das Gas und daher ist $p_1 < p$. Setzt man in diesem Falle $p_0 = p - h$ und $p_1 = p - h_1$, so erhalten wir folgendes Schema:

A. Bei Kompression des Gases

$$\left.\begin{array}{lllll} \text{I} & v_0 & p_0 = p - h & T_0 & \\ & \vee & & \wedge & \\ \text{II} & v & p & T & h > h_1 \\ & & & \vee & \\ \text{III} & v & p_1 = p - h_1 & T_0 & p_0 < p_1 < p \end{array}\right\} \quad \ldots \quad (A)$$

Die Ungleichheit $h > h_1$ folgt aus $p_0 < p_1$, d. h. $p - h < p - h_1$.

B. Bei Ausdehnung des Gases. Es ist leicht verständlich, dafs sich nun folgendes Schema ergiebt:

$$\left.\begin{array}{lllll} \text{I} & v_0 & p_0 = p + h & T_0 & \\ & \wedge & & \vee & \\ \text{II} & v & p & T & h > h_1 \\ & & & \wedge & \\ \text{III} & v & p_1 = p + h_1 & T_0 & p_0 > p_1 > p \end{array}\right\} \quad \ldots \quad (B)$$

Wir geben hier drei Ableitungen derjenigen Formel, nach welcher k aus den beobachteten Drucken berechnet wird. Die erste Ableitung ergiebt eine genaue Formel; sie ist sehr einfach und gründet sich auf die Formel von Poisson. Bei der zweiten Ableitung werden wir diese Formel nicht benutzen; diese Ableitung, welche gewöhnlich in Lehrbüchern angeführt wird, ist ziemlich verwickelt. Endlich geben wir eine dritte Ableitung, welche etwas einfacher als die zweite ist und, wie es scheint, für Anfänger eine nützliche Beleuchtung der hier betrachteten Manipulation enthält.

Ableitung 1. Der Übergang I — II ist adiabatisch, folglich ist nach der Formel von Poisson, s. (35) S. 225, $p_0 v_0^k = p v^k$. Die Zustände I und III sind durch die gleiche Temperatur T_0 charakterisiert, folglich ist nach dem Gesetze von Boyle $p_0 v_0 = p_1 v$. Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^k = \frac{p}{p_0} \quad \text{und} \quad \frac{v_0}{v} = \frac{p_1}{p_0},$$

wonach

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^k$$

und folglich

$$k = \frac{lg\frac{p}{p_0}}{lg\frac{p_1}{p_0}} = \frac{lg p - lg p_0}{lg p_1 - lg p_0} \quad \ldots \ldots \quad (52)$$

Nach dieser Formel (52) läfst sich die Gröfse k genau berechnen. Indem wir (52) vereinfachen, unterscheiden wir die Fälle (A) und (B), auf die schon vorhin hingewiesen wurde.

A. Kompression des Gases: $p_0 = p - h$, $p_1 = p - h_1$, folglich $p = p_0 + h$, $p_1 = p_0 + h - h_1$; hiernach erhalten wir

$$k = \frac{lg\frac{p_0 + h}{p_0}}{lg\frac{p_0 + h - h_1}{p_0}} = \frac{lg\left(1 + \frac{h}{p_0}\right)}{lg\left(1 + \frac{h - h_1}{p_0}\right)}.$$

Indem wir die Logarithmen in eine Reihe entwickeln und uns auf die ersten Glieder beschränken, erhalten wir $k = \frac{h}{p_0} : \frac{h - h_1}{p_0}$, oder

$$k = \frac{h}{h - h_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (53)$$

B. Ausdehnung des Gases: $p_0 = p + h$, $p_1 = p + h_1$; folglich $p = p_0 - h$, $p_1 = p_0 + h_1 - h$.

Analog dem vorherigen Resultate ergiebt sich, dafs

$$k = \frac{h}{h_1 - h} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (54)$$

Ableitung 2, gewöhnlich in Lehrbüchern angeführt. Bezeichnen wir mit x die Temperaturerhöhung des Gases bei plötzlicher Verringerung seines Volumens um den $\frac{1}{T_0}$ ten Teil, wo T_0 die absolute Temperatur des Gases bedeutet; eine solche Verringerung des Volumens ist gerade gleich der Zunahme des Volumens bei Erwärmung um 1^0 bei konstantem Drucke. Fügt man einem Kilogramm Gas bei T_0 die Wärme-

ıinzu, ohne das Volumen desselben zu ändern, so erwärmt ı $(T_0 + 1)^0$, d. h. um 1 Grad. Fügen wir demselben bei die Wärmemenge c_p hinzu, so erwärmt es sich auch um 1^0, en vergröfsert sich aber um den $\frac{1}{T_0}$ ten Teil. Komprimieren as Gas, bis es sein früheres Volumen erreicht, d. h. um den , so erwärmt es sich noch um x^0, d. h. im Ganzen um $(1 + x)^0$. ıen des Gases ist dasselbe geblieben, das Gas hat aber die ıge c_p aufgenommen. Die Temperaturerhöhungen müssen ılten, wie die empfangenen Wärmemengen, d. h. $c_p : c_v$: 1, wonach

$$k = 1 + x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\alpha)$$

en wir uns nun dem Falle (A) zu, dessen Schema auf geben ist. Die Zustände I und III ergeben nach dem n Gesetze $\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p_1}$, wonach

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \frac{p_1 - p_0}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\beta)$$

'bergang von II zu III erfolgte bei $v = Const$, folglich ist wonach

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{p - p_1}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\gamma)$$

ım Übergang aus I in II erfolgte eine relative Kompression, $\frac{v_0 - v}{v_0}$ war und die Temperaturerhöhung $T - T_0$ hervor- nd die relative Kompression $\frac{1}{T_0}$ eine Temperaturerhöhung um . Kleine Temperaturerhöhungen kann man angenähert als ıl den relativen Volumverringerungen annehmen, d. h. $x = \frac{v_0 - v}{v_0} : \frac{1}{T_0}$ setzen.

ach ist

$$x = \frac{T - T_0}{T_0} \cdot \frac{v_0}{v_0 - v}.$$

ituiert man (α), (β) und (γ), so erhält man $x = k - 1$, wonach

$$k = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0}.$$

Ableitung 1. Der Übergang I — II ist adiabatisch, folglich ist nach der Formel von Poisson, s. (35) S. 225, $p_0 v_0^k = p v^k$. Die Zustände I und III sind durch die gleiche Temperatur T_0 charakterisiert, folglich ist nach dem Gesetze von Boyle $p_0 v_0 = p_1 v$. Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^k = \frac{p}{p_0} \quad \text{und} \quad \frac{v_0}{v} = \frac{p_1}{p_0},$$

wonach

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^k$$

und folglich

$$k = \frac{lg\,\frac{p}{p_0}}{lg\,\frac{p_1}{p_0}} = \frac{lg p - lg p_0}{lg p_1 - lg p_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

Nach dieser Formel (52) läfst sich die Gröfse k genau berechnen. Indem wir (52) vereinfachen, unterscheiden wir die Fälle (A) und (B), auf die schon vorhin hingewiesen wurde.

A. Kompression des Gases: $p_0 = p - h$, $p_1 = p - h_1$, folglich $p = p_0 + h$, $p_1 = p_0 + h - h_1$; hiernach erhalten wir

$$k = \frac{lg\,\frac{p_0 + h}{p_0}}{lg\,\frac{p_0 + h - h_1}{p_0}} = \frac{lg\left(1 + \frac{h}{p_0}\right)}{lg\left(1 + \frac{h - h_1}{p_0}\right)}.$$

Indem wir die Logarithmen in eine Reihe entwickeln und uns auf die ersten Glieder beschränken, erhalten wir $k = \frac{h}{p_0} : \frac{h - h_1}{p_0}$, oder

$$k = \frac{h}{h - h_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

B. Ausdehnung des Gases: $p_0 = p + h$, $p_1 = p + h_1$; folglich $p = p_0 - h$, $p_1 = p_0 + h_1 - h$.

Analog dem vorherigen Resultate ergiebt sich, dafs

$$k = \frac{h}{h_1 - h} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Ableitung 2, gewöhnlich in Lehrbüchern angeführt. Bezeichnen wir mit x die Temperaturerhöhung des Gases bei plötzlicher Verringerung seines Volumens um den $\frac{1}{T_0}$ ten Teil, wo T_0 die absolute Temperatur des Gases bedeutet; eine solche Verringerung des Volumens ist gerade gleich der Zunahme des Volumens bei Erwärmung um 1^0 bei konstantem Drucke. Fügt man einem Kilogramm Gas bei T_0 die Wärme-

menge c_v hinzu, ohne das Volumen desselben zu ändern, so erwärmt es sich bis $(T_0 + 1)^0$, d. h. um 1 Grad. Fügen wir demselben bei $p = Const$ die Wärmemenge c_p hinzu, so erwärmt es sich auch um 1^0, sein Volumen vergröfsert sich aber um den $\frac{1}{T_0}$ ten Teil. Komprimieren wir jetzt das Gas, bis es sein früheres Volumen erreicht, d. h. um den $\frac{1}{T_0}$ ten Teil, so erwärmt es sich noch um x^0, d. h. im Ganzen um $(1 + x)^0$. Das Volumen des Gases ist dasselbe geblieben, das Gas hat aber die Wärmemenge c_p aufgenommen. Die Temperaturerhöhungen müssen sich verhalten, wie die empfangenen Wärmemengen, d. h. $c_p : c_v = 1 + x : 1$, wonach

$$k = 1 + x \qquad (\alpha)$$

Wenden wir uns nun dem Falle (A) zu, dessen Schema auf S. 245 gegeben ist. Die Zustände I und III ergeben nach dem Boyleschen Gesetze $\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p_1}$, wonach

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = \frac{p_1 - p_0}{p_1} \qquad (\beta)$$

Der Übergang von II zu III erfolgte bei $v = Const$, folglich ist $\frac{T}{T_0} = \frac{p}{p_1}$, wonach

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{p - p_1}{p_1} \qquad (\gamma)$$

Bei dem Übergang aus I in II erfolgte eine relative Kompression, die gleich $\frac{v_0 - v}{v_0}$ war und die Temperaturerhöhung $T - T_0$ hervorrief, während die relative Kompression $\frac{1}{T_0}$ eine Temperaturerhöhung um x^0 bewirkt. Kleine Temperaturerhöhungen kann man angenähert als proportional den relativen Volumverringerungen annehmen, d. h. $T - T_0 : x = \frac{v_0 - v}{v_0} : \frac{1}{T_0}$ setzen.

Hiernach ist

$$x = \frac{T - T_0}{T_0} \cdot \frac{v_0}{v_0 - v}.$$

Substituiert man (α), (β) und (γ), so erhält man $x = k - 1 = \frac{p - p_1}{p_1 - p_0}$, wonach

$$k = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0}.$$

In dem betrachteten Falle ist jedoch $p_0 = p - h$; $p_1 = p - h_1$;
und folglich $k = \frac{h}{h - h_1}$.

Auf diese Weise haben wir die Formel (53) für den Fall (A) ent wickelt; in analoger Weise ist es leicht die Formel (54) für den Fa (B) zu entwickeln.

Ableitung 3. Nehmen wir an, wir hätten es wieder mit de Fall (A) zu thun, wo zunächst durch Kompression eine Erwärmung d Gases, darauf aber eine Abkühlung desselben bis zur Anfangstemp ratur bewirkt wurde. Es sei Q die ganze Wärmemenge, die das G beim Übergang aus dem Anfangszustande I in den Endzustand III a gegeben hat. Es lassen sich leicht zwei Ausdrücke für Q finden. D Übergang aus I in II erfolgte adiabatisch, also ohne Wärmeaustaus zwischen dem Gase und den umgebenden Gegenständen. Beim Üb gang aus II in III kühlte sich das Gas bei $v = Const$ von T bis ab; folglich ist

$$Q = c_v(T - T_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; .$$

Man kann direkt von I zu III übergehen, wenn man das Gas konstanter Temperatur T_0 von dem Volumen v_0 auf das Volumen komprimiert. Angenähert (s. weiter unten genauer) kann man nehmen, dafs diese geringe Kompression bei dem konstanten Drucke vor sich ging; die Arbeit r, welche hierbei geleistet wurde, ist gle

$$r = (v_0 - v)\,p_0 = \frac{v_0 - v}{v_0}\,p_0 v_0 = \frac{v_0 - v}{v_0}\,R\,T_0,$$ wo R eine K stante der Formel $p\,v = R\,T$ ist. Offenbar ist

$$Q = A\,r = A\,R\,T_0\,\frac{v_0 - v}{v_0}.$$

Nach dem Boyleschen Gesetze ist $\frac{v}{v_0} = \frac{p_0}{p_1}$, wonach $\frac{v_0 - v}{v_0} = \frac{p_1 -}{p_1}$
Substituiert man diesen Wert und setzt $A\,R = c_p - c_v$, so erhält n

$$Q = (c_p - c_v)\,T_0\,\frac{p_1 - p_0}{p_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; .$$

Vergleicht man dieses mit (α), so haben wir

$$c_v\,(T - T_0) = (c_p - c_v)\,T_0\,\frac{p_1 - p_0}{p_1}.$$

Hiernach ist

$$k - 1 = \frac{T - T_0}{T_0} \cdot \frac{p_1}{p_1 - p_0}.$$

Es ist aber $\frac{T}{T_0} = \frac{p}{p_1}$, folglich $\frac{T - T_0}{T_0} = \frac{p - p_1}{p_1}$, wonach

$$k - 1 = \frac{p - p_1}{p_1} \cdot \frac{p_1}{p_1 - p_0} = \frac{p - p_1}{p_1 - p_0} \quad . \; . \; .$$

und

$$k = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0} = \frac{h}{h - h_1}.$$

Nimmt man für die Arbeit r den genaueren Ausdruck

$$r = p_0 v_0 \, lg \frac{p_1}{p_0} = R \, T_0 \, lg \frac{p_1}{p_0}$$

an, so würde sich hieraus der angenäherte Ausdruck ergeben

$$r = R \, T_0 \, lg \left(1 + \frac{p_1 - p_0}{p_0}\right) = R \, T_0 \frac{p_1 - p_0}{p_0},$$

und für Q, an Stelle von (β),

$$Q = (c_p - c_v) \, T_0 \frac{p_1 - p_0}{p_0}.$$

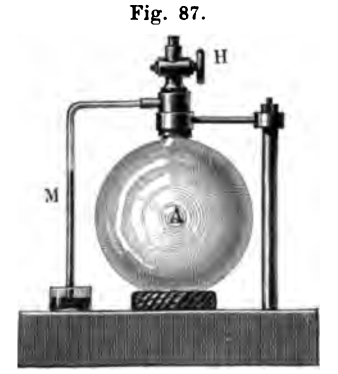
Dies ergiebt, anstatt (γ),

$$k - 1 = \frac{p - p_1}{p_1 - p_0} \cdot \frac{p_0}{p_1} = \frac{h_1}{h - h_1} \cdot \frac{p - h}{p - h_1}.$$

Der zweite Faktor kann gleich 1 gesetzt werden, denn h und h_1 sind im Vergleich zu p klein (bei der Multiplikation vernachlässigen wir die Gröfsen $h h_1$ und h_1^2, gegen $p h$ und $p h_1$); man erhält dann für k den früheren Ausdruck.

H. Hertz hat eine tiefergehende Analyse der Versuche von Clement und Desormes gegeben, indem er einen allgemeineren Fall als denjenigen, welcher diesen Versuchen entspricht, betrachtete. Mit der Theorie der Methode von Clement und Desormes hat sich auch Swyngedauw beschäftigt. In Fig. 87 ist der Apparat von Clement und Desormes abgebildet, in welchem angenähert die im Schema (A), S. 245, erwähnten zwei Zustandsänderungen des Gases vor sich gehen, so dafs k nach der Formel (53), S. 246, berechnet werden kann. Er besteht aus einem grofsen kugelförmigen Glasgefäfse A, dessen Hals eine Metallfassung besitzt. Durch den Hahn H kann die Kugel mit der äufseren Luft in Verbindung gesetzt werden. An der Seite befindet sich das Manometer M. Zuerst wird durch H ein wenig Luft ausgesaugt und H geschlossen; infolgedessen steigt im Manometer M die Wassersäule bis zur Höhe h. Jetzt besitzt die Luft das Volumen v_0, welches dem Rauminhalt der Kugel gleich ist, ihre Temperatur T_0 entspricht der umgebenden Luft und ihr Druck $p_0 = p - h$, wo p den barometrischen Druck, ausgedrückt in der Höhe der Wassersäule, bedeutet. Übrigens

Fig. 87.



ist p in der endgültigen Formel nicht enthalten, aus der ersichtlich ist, daſs h und h_1 in beliebigen Einheiten gemessen werden können. Darauf wird der Hahn H geöffnet; die äuſsere Luft dringt ins Innere der Kugel, infolgedessen nimmt die Luft in derselben das geringere Volumen v an, die Temperatur aber steigt bis T, wenn der Druck in der Kugel den barometrischen Druck p erreicht, d. h. wenn das Wasser in der Röhre des Manometers sich auf Null einstellt. In diesem Momente wird der Hahn H geschlossen. Schlieſslich kühlt sich die Luft bis zur Anfangstemperatur T_0, ohne Änderung des Volumens v, ab; der Druck wird gleich $p_1 = p - h_1$, wo h_1 der neue Manometerstand ist.

Clement und Desormes beobachteten bei einem ihrer Versuche $h = 188$ mm, $h_1 = 49$ mm. Dieses ergiebt nach der Formel (53)

$$k = \frac{188}{188 - 49} = \frac{188}{139} = 1{,}356.$$

Diese Methode liefert aus verschiedenen Gründen keine genauen Resultate. Die Kompression erfolgt nicht völlig adiabatisch und das Gas verliert bis zum Momente des Schlieſsens des Hahnes H eine gewisse Wärmemenge. Infolgedessen gelangt eine zu groſse Luftmenge in die Kugel und $p_1 = p - h_1$ fällt zu groſs, h_1 zu klein und daher auch k zu klein aus. Ferner ist die Formel (53), wie wir gesehen haben, nur eine angenäherte; es erweist sich, daſs sie ebenfalls ein zu kleines k ergiebt. Endlich ist es sehr schwierig den Moment abzupassen, wann der Druck im Innern der Kugel dem barometrischen Drucke p gleich ist. Infolge des Eindringens der Luft in die Kugel steigt der Druck höher als p; es tritt daher eine Rückbewegung der Luft und eine Reihe von Druckschwankungen ein.

Die Methode von Clement und Desormes ist von Gay-Lussac und Welter, Weisbach, Hirn, Masson und Dreser benutzt worden. Sie wandten die Methode (B) S. 245 an, bei welcher der Anfangsdruck p_0 des Gases gröſser als der atmosphärische Druck p ist, so daſs eine adiabatische Ausdehnung des Gases erfolgte. Die Berechnung wurde nach der genauen Formel (52) ausgeführt, welche in diesem Falle

$$k = \frac{lg\,p_0 - lg\,p}{lg\,p_0 - lg\,p_1} = \frac{lg\,(p + h) - lg\,p}{lg\,(p + h) - lg\,(p + h_1)}$$

ergiebt.

Gay-Lussac und Welter fanden auf diese Weise für Luft $k = 1{,}376$, Weisbach $k = 1{,}4024$, Hirn $k = 1{,}3845$; Masson fand für Luft $k = 1{,}419$, für Kohlensäure $k = 1{,}30$. Dreser erhielt für Luft $k = 1{,}425$; er benutzte ein Quecksilbermanometer.

Cazin fand, daſs der Zahlenwert für k von der Zeit τ abhängt, während welcher der Hahn offen bleibt, der das Gefäſs mit der äuſseren

uft in Verbindung setzt. Indem er τ allmählich, von kleinen Werten n, vergröfserte, bemerkte er, dafs sich für k zunächst unregelmäfsig chwankende, weiterhin konstante Werte ergaben, und dafs schliefslich ei weiterer Zunahme von τ die Werte für k abzunehmen beginnen. ann nahm für k diejenigen Werte an, welche während einer gerissen Zeit τ konstant bleiben. Auf diese Weise fand er:

	k		k
uft	1,41	Ammoniak	1,328
auerstoff	1,41	Kohlensäure	1,291
tickstoff	1,41	Stickoxyd	1,285
Vasserstoff	1,41	Schweflige Säure	1,262
Kohlenoxyd	1,41	Äthylen	1,257

Kohlrausch und Röntgen haben den sich stetig ändernden Druck im Gefäfse mit Hülfe eines auf dem Prinzipe des Metallbarometers beruhenden Apparates gemessen; Röntgen beobachtete die Angaben dieses mit einem Spiegel versehenen Apparates mittels Fernohr und Skala. Die sehr sorgfältigen Versuche von Röntgen ergaben für Luft $k = 1{,}4053$; für CO_2 $k = 1{,}3052$.

Eine Abänderung dieser Methode stellen die Versuche von Paquel ar, welcher die Luft mittels Quecksilber, welches plötzlich in das Gefäfs eintrat, komprimierte. Seine Versuche ergaben für Luft $= 1{,}4083$.

II. Methode von Afsmann und P. Müller. Stellen wir uns ine U-förmige Röhre vor, deren beide Schenkel Quecksilber enthalten; ir lassen das Quecksilber innerhalb der unbeweglichen Röhre kleine chwingungen machen; T sei die Dauer einer Schwingung. Setzt man uf beide Schenkel der Röhre hohle Glaskugeln, die nach unten offen ind, so dafs die Luft über dem Quecksilber und die Luft in der entprechenden Kugel ein zusammenhängendes Ganze bilden, so wird die Zeit der Schwingung sich ändern, da jede Schwingung von abwechselnder Verdichtung und Verdünnung jeder der beiden über dem Quecksilber befindlichen Luftmassen begleitet wird. Bezeichnen wir die neue Zeit der Schwingung mit T_1. Nimmt man an, dafs die Kompression und Verdünnung der Luft adiabatisch erfolgt, so läfst sich beweisen, dafs

$$k = \left(\frac{T^2}{T_1^2} - 1\right)\frac{v}{pq}$$

it, wo v das Volumen der Luft in beiden Schenkeln, p den Druck desselben nd q die Querschnittfläche der Röhre bedeutet. Wenn die Volumina und v_2 auf beiden Seiten nicht gleich sind, so ist $2v_1v_2 : (v_1 + v_2)$ att v einzusetzen. Die Versuche von P. Müller ergaben für Luft $= 1{,}4046$, für Kohlensäure 1,265, für HCl — 1,398, für SO_2 — 1,256, r SH_2 — 1,276, für NH_3 — 1,262, für C_2H_4 — 1,243.

III. **Methode von Lummer und Pringsheim.** Für die adiabatischen Zustandsänderungen des Gases sind die Formeln $p v^k = p_1 v_1^k$ und $T v^{k-1} = T_1 v_1^{k-1}$ entwickelt worden (s. Bd. I). Aus diesen beiden Formeln ergiebt sich die Beziehung zwischen dem Druck und der absoluten Temperatur

$$\left(\frac{p}{p_1}\right)^{k-1} = \left(\frac{T}{T_1}\right)^k.$$

Nach dieser Formel ist

$$k = \frac{lg \frac{p}{p_1}}{lg \frac{p}{p_1} - lg \frac{T}{T_1}} \quad \ldots \ldots \ldots (55)$$

Lummer und **Pringsheim** setzten eine hohle Kupferkugel (von 90 Liter Rauminhalt) in ein grofses Gefäfs mit Wasser; im Innern der Kugel befand sich ein sehr empfindliches Bolometer (Bd. II) zur Messung der Temperatur. Die Temperatur T des Gases, welches die Kugel anfüllte, war bekannt (Temperatur des Wassers), desgleichen auch der Druck p desselben, welcher gröfser als der atmosphärische Druck p_1 war. Als die Kugel plötzlich geöffnet wurde, wurde der Druck gleich p_1, und die Temperatur, welche mittels des Bolometers gemessen wurde gleich T_1. Nach Anbringung aller erforderlichen Korrektionen fanden die genannten Forscher (1898) für k, berechnet nach der Formel (55) folgende Zahlenwerte:

	Luft	Sauerstoff	Kohlensäure	Wasserstoff
$k =$	1,4025	1,3977	1.2995	1,4084

Makower (1903) fand nach dieser Methode für Wasserdamp $k = 1,305$ und für Luft $k = 1,401$.

IV. **Methode von Jamin und Richard.** Eine bestimmte Gasmenge, deren absolute Temperatur T_0, deren Volumen v_0 und deren Druck p_0 ist, wird durch einen Platindraht, durch welchen ein elektrischer Strom geht, in einem bestimmten Zeitraum erwärmt und zwar einmal bei konstantem Volumen, wobei man die Temperatur T_1 und den Druck p_1 (Volumen v_0) erhält, und dann bei konstantem Drucke wobei sich die Temperatur T_2 und das Volumen v_1 (Druck p_0) ergiebt Die vom Drahte dem Gase abgegebene Wärmemenge ist in beiden Fällen die gleiche; wir erhalten daher $c_v (T_1 - T_0) = c_p (T_2 - T_0)$, wonach

$$k = \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}.$$

Es ist aber $T_0 = \frac{p_0 v_0}{R}$, $T_1 = \frac{p_1 v_0}{R}$, $T_2 = \frac{p_0 v_1}{R}$ und hiernach

$$k = \frac{(p_1 - p_0) v_0}{(v_1 - v_0) p_0}.$$

Jamin und Richard fanden folgende Zahlenwerte:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
$k =$	1,41	1,41	1,29

V. **Methode, die auf der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit beruht.** In Bd. II ist die Formel für die Schallgeschwindigkeit V entwickelt worden:

$$V = \sqrt{\frac{p}{\delta} k},$$

in welcher p die Spannkraft des Gases, d. h. den Druck auf die Oberflächeneinheit, ausgedrückt in Gewichtseinheiten, δ die Masse der Volumeinheit des Gases bedeutet und $k = c_p : c_v$ ist. Ist die Geschwindigkeit des Schalles bekannt, so kann man k nach der Formel finden

$$k = \frac{\delta}{p} V^2 = \frac{D}{gp} V^2 \quad \ldots \ldots \quad (56)$$

wo g die Beschleunigung der Schwerkraft, D das Gewicht einer Volumeinheit des Gases bedeutet. Für Luft bei 0° und bei 760 mm Druck ergiebt sich, wenn man Meter und Kilogramm als Einheiten der Länge und des Gewichts annimmt, $g = 9{,}81$, $p = 10\,333$ kg Druck auf einen Quadratmeter, $D = 1{,}293$ kg Gewicht eines Kubikmeters; für die Schallgeschwindigkeit V wollen wir das Mittel aus den besten Beobachtungen $V = 331{,}74 \frac{\text{Meter}}{\text{Sek.}}$ bei 0° annehmen. Setzen wir diese Gröfse in (56) ein, so erhalten wir für Luft $k = 1{,}4047$. Nimmt man an, dafs $c_p = 0{,}2350$ ist, so erhält man $c_v = c_p : k = 0{,}1673$.

Die Regnaultschen Zahlenwerte für die Schallgeschwindigkeit in anderen Gasen ergeben.

	H_2	CO_2	N_2O	NH_3
$k =$	1,396	1,368	1.361	1,239

Dulong verglich die Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Gasen, indem er eine und dieselbe Röhre (Wellenlänge $\lambda = const$) tönen liefs, welche er mit verschiedenen Gasen füllte und das Verhältnis der Schwingungszahlen der betreffenden Töne bestimmte; dieses Verhältnis ist gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeiten V und V_1. Dulong fand auf diese Weise für Luft $k = 1{,}405$, für Wasserstoff $k = 1{,}394$, für Kohlensäure $k = 1{,}326$, für Äthylen $k = 1{,}228$.

Das Verhältnis $V : V_1$ kann auch nach der Methode der Staubfiguren von Kundt (Bd. II) bestimmt werden; gegenwärtig wird diese Methode wohl am häufigsten zur Bestimmung der Gröfse k und bisweilen auch zur Bestimmung der Gröfsen c_p und c_v mit Hülfe der Formel (51) S. 244 angewandt.

Kundt und Warburg haben nach dieser Methode k für Quecksilberdämpfe bestimmt und fanden $k = 1{,}666$ oder, wenn man eir von Strecker angegebene Korrektion anbringt, $k = 1{,}675$. Mit Hül der Formeln (51) S. 244, in denen $\mu = 200$, ergiebt sich hiernac für Quecksilberdämpfe

$$c_p = 0{,}0247 \qquad c_v = 0{,}0148.$$

Auf S. 225 sahen wir, dafs für einatomige Gase $k = 1{,}666$ is Die Dichtigkeit der Quecksilberdämpfe deutet, wie bekannt, auf ih Einatomigkeit hin; die Versuche von Kundt und Warburg bestätig vollkommen diesen Schlufs. Hieraus folgt, dafs in Quecksilberdämpf die ganze Bewegungsenergie nur in der Energie der fortschreitend Bewegung der Atome besteht. Die Energie der Drehungsbewegung d Atome ist entweder gar nicht vorhanden oder verschwindend klei oder ist von der Temperatur unabhängig.

Kaiser verwendete zur Untersuchung des Einflusses der Brei der Röhre auf die Schallgeschwindigkeit in derselben die Methode d Kundtschen Staubfiguren; dieser Einflufs war selbst noch bei ein Breite der Röhre von 82 mm bemerkbar. Kaiser konnte den Einflu der Breite eliminieren, da er Versuche mit verschieden breiten Röhr anstellte. Er fand für Luft $k = 1{,}4106$.

Wüllner hat nach derselben Methode k für Luft, CO, CO_2, N_2(NH_3 und C_2H_4 bei 0° und 100° bestimmt. Er fand folgende Zahlen

	Luft	CO	CO_2	N_2O	NH_3	C_2H_4
0°	1,405 26	1,4032	1,3113	1,3106	1,3172	1,245
100°	1,405 13	1,3970	1,2843	1,2745	1,2791	1,188

In sämtlichen Fällen nimmt k mit wachsender Temperatur ab für Luft hängt k offenbar nicht von der Temperatur ab.

Strecker hat K, Cl, Br, ClH, BrH, JH, ClJ und BrJ untersuch und für diese k und, nach der Formel (51) S. 244, c_p und c_v bestimm Er fand für Bromdämpfe $k = 1{,}293$, wonach sich $c_p = 0{,}054\,80$ er giebt, während Regnault auf direktem Wege 0,0555 fand.

Capstick bestimmte k für eine grofse Zahl von Dämpfen un Gasen, wobei er eine Korrektion wegen ihrer Abweichung von de Boyleschen Gesetze anbrachte.

Er fand unter anderem folgende Zahlen:

	k		k	Diff
CH_4	1,313	CH_3Cl	1,279	0,06
C_2H_6	1,182	CH_2Cl_2	1,219	
C_2H_4	1,250	$CHCl_3$	1,154	0,06
CS_2	1,239			

Zu sehr merkwürdigen Resultaten gelangte Witkowski, welch k für Luft bei $t = 0°$ und $-78{,}5°$ und bei Drucken von $p = 10$ b 100 Atmosphären bestimmte. Er fand folgende Werte:

p Atmosph.	$t = 0°$	$t = -78,5°$
10	$k = 1,43$	$k = 1,48$
50	1,53	1,79
100	1,64	2,30

Stevens (1901) mafs die Schallgeschwindigkeit in Luft bis zu Temperaturen von 1000° und in verschiedenen Dämpfen bei 100° und höher: er fand auf diese Weise folgende Werte für k:

Luft . . .	0°	$k = 1,4006$	CS_2. . . .	99,7°	$k = 1,234$
— . . .	100°	1,3993	Benzol. . .	99,7°	1,105
— . . .	950°	1,34	Chloroform .	99,8°	1,150
Äther . . .	99,7°	1,112	Essigsäure .	136,5°	1,147
Methylalkohol	99,7°	1,256	Jod. . . .	185,5°	1,303
Äthylalkohol .	99,8°	1,134			

Durch Kombination seiner Resultate mit denen von Capstick, findet Stevens:

		Diff.
C_2H_6	$k = 1,182$	0,048
C_2H_5OH	$k = 1,134$	
CH_4	$k = 1,313$	0,047
CH_3OH	$k = 1,256$	

Das von Stevens für Luft erhaltene Resultat ist von Kalähne (1903) nicht bestätigt worden. Derselbe fand bei 900° den Wert $k = 1,39$, als fast völlige Unabhängigkeit von der Temperatur.

Valentiner (1903) bestimmte k für Stickstoffdämpfe bei der Temperatur der flüssigen Luft (etwa — 192°). Er fand bei niedrigem Druck für k den gleichen Wert, wie bei gewöhnlicher Temperatur. Sind die Dämpfe nahezu gesättigt, wobei ihr Druck etwa 2 Atmosphären beträgt, so ist k um 5 Proz. gröfser. Für c_p und c_v findet er bei jener niedrigen Temperatur

$$c_v = 0,1769 + 0,000\,322\,p - \frac{0,0346}{s}\,p$$

$$c_p = 0,2476 + 0,000\,451\,p - \frac{0,0346}{s}\,p$$

wo s gleich dem Druck der gesättigten Stickstoffdämpfe ist.

VI. Methode von Maneuvrier. Denken wir uns ein Gasvolumen v, das sich unter dem Drucke p befindet; wir ändern dieses Volumen um eine kleine Gröfse Δv und zwar adiabatisch und bezeichnen mit Δp_q die entsprechende Änderung der Gröfse p. Nach der Formel $p\,v^k = Const$ ist $v^k \Delta p_q + k p v^{k-1} \Delta v = 0$ oder

$$v \Delta p_q + k p \Delta v = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (\alpha)$$

Wir bewirken ferner dieselbe Änderung Δv des Volumens isothermisch, d. h. bei konstanter Temperatur und bezeichnen die ent-

sprechende Änderung des Druckes mit $\varDelta p_t$. Die Gleichung $pv = C$
ergiebt

$$v \varDelta p_t + p \varDelta v = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Schafft man in (α) und (β) die zweiten Glieder nach rechts
dividiert diese Gleichungen durcheinander, so erhält man

$$k = \frac{\varDelta p_q}{\varDelta p_t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Man kann zeigen, dafs die Formel (57) für alle Körper gilt;
wird als Reechsche Formel bezeichnet.

Maneuvrier hat einen Appàrat konstruiert, mit dem man
Gröfse $\varDelta p_q$, welche der geringen adiabatischen Kompression $\varDelta v$
spricht, messen kann; die Gröfse $\varDelta p_t$ wurde durch Rechnung bestir
Er fand

	Luft	CO_2	H_2
$k =$	1,3924	1,298	1,348

Später (1897) fanden Maneuvrier und Fournier für Acety
$k = 1,273$.

Maneuvrier hat eine gute Übersicht der Bestimmungsmeth
der Gröfse k und der von verschiedenen Forschern erhaltenen Resu
(für die Zeit von 1812 bis 1895) zusammengestellt.

§ 15. Beziehung zwischen der Wärmekapazität der Kö
und dem Molekular- und Atomgewichte derselben. Dul
und Petit haben die Wärmekapazitäten c für eine Reihe von Met
und für Schwefel bestimmt; indem sie diese Zahlen mit den A
gewichten A dieser Körper multiplizierten, fanden sie, dafs das Pro
Ac eine konstante Gröfse sei, welche ungefähr gleich 3 ist. Sie h
Bi, Pb, Pt, Au, Sn, Ag, Zn, Cu, Ni, Fe und S untersucht. Wir la
hier einige von Dulong und Petit gegebene Zahlen folgen:

	c	A	cA		c	A	
Pb . .	0,0293	103,5	3,032	Cu . .	0,0949	31,7	[illegible]
Au . .	0,0298	98,5	2,935	Fe . .	0,1100	28	[illegible]
Ag . .	0,0557	54	3,007	S . . .	0,1880	16	[illegible]

Die angenäherte Gleichheit der Produkte Ac drückt das berü
Gesetz (richtiger die Regel) von Dulong und Petit aus:
Produkt aus dem Atomgewichte und der Wärmekapa
fester Elemente ist eine für alle diese Elemente gle
Gröfse.

Das Produkt Ac kann als diejenige Wärmemenge anges
werden, welche erforderlich ist, um A Kilogramm Substanz um
erwärmen, z. B. (wenn man für A die Zahlen von Dulong und I
annimmt) 98,5 kg Gold, 28 kg Eisen, 16 kg Schwefel u. s. w.

nengen sind chemisch äquivalent, d. h. enthalten die gleiche Atomen. Hieraus folgt, dafs zur Erwärmung eines Atomes nten Substanzen um 1° die gleiche Wärmemenge erforderlich ie als Mafs der Atomwärme dient. Man kann daher das n **Dulong** und **Petit** noch folgendermafsen formulieren: **nwärme ist für alle festen Elemente die gleiche.**
umfassenden Untersuchungen von **Regnault** über die Wärme- der Körper gaben ihm die Möglichkeit, sich über dieses Gesetz uszusprechen.
Verdopplung der Atomgewichte, von deren Notwendigkeit sich ker nach **Dulong** und **Petit** überzeugten, führte zur Ver- derjenigen konstanten Zahl, welcher die Produkte Ac an- gleich sind. In nachstehender Tabelle führen wir die Zahlen- l und Ac für eine Reihe von Elementen an.

	c	A	Ac
....	0,0570	108,0	6,16
....	0,2143	27,4	5,87
....	0,0308	210,0	6,47
....	0,1067	58,8	6,27
....	0,0949	63,4	6,02
....	0,1138	56,0	6,37
....	0,0541	127,0	6,87
....	0,9408	7,0	6,59
....	0,1217	55,0	6,69
....	0,2934	23,0	6,75
....	0,0314	207,0	6,50
....	0,0325	197,4	6,42
....	0,1776	32,0	5,68
....	0,0548	118,0	6,46
....	0,0956	65,2	6,23
		Mittel	6,36

interessant ist es, dafs **Dewar**, wie wir sahen (S. 213) für **Wasserstoff** ($A = 1$) nahezu $c = 6$ gefunden hat. Der asserstoff folgt also dem Gesetz, richtiger der **Regel** von und **Petit**.
hmen bilden bei gewöhnlicher Temperatur vor allem **Kohlen-** **licium** und **Bor**. Für diese ergeben sich folgende Zahlen:

	c	A	Ac
:			
....	0,241	11,96	3,13
....	0,2018	—	2,42
....	0,1128	—	1,35

	c	A	Ac
Silicium:			
graphitähnlich	0,181	28,3	5,12
krystallinisch	0,165	—	4,67
geschmolzen	0,138	—	3,89
Bor:			
amorph	0,254	10,9	2,77
graphitähnlich	0,235	—	2,56
krystallinisch	0,230	—	2,51

Die Untersuchungen von H. F. Weber haben indes gezeigt, dafs die Wärmekapazitäten dieser Substanzen mit der Temperatur rasch wachsen, wobei das Produkt Ac sich der Zahl 6 nähert, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Temperatur	c	Ac
Diamant	985,0°	0,4589	5,49
Graphit	985,0°	0,4674	5,60
Bor	233,2°	0,3663	3,99
"	bei Rotglut	0,50	5,45
Silicium, krystallinisch	232,4°	0,2029	5,74

Ähnlich verhält sich Beryllium.

Le Chatelier erhielt für die Atomwärme des Kohlenstoffs folgende Ausdrücke:

Von 0° bis 250° . . . . $Ac = 1{,}92 + 0{,}0077t$
Von 250° bis 1000° . . . . $Ac = 3{,}84 + 0{,}00246t$

Die neuen Untersuchungen von Kunz (1904) haben wir bereits S. 217 angeführt.

Moissan und Gautier haben gezeigt, dafs die Atomwärme des reinen Bors bei 400° gleich 6,4 ist.

Für Schwefel und Phosphor erhält man verschiedene Zahlen, je nach dem Zustande dieser Substanzen.

Für Schwefel schwankt c zwischen 0,163 (natürliche Krystalle, nach Kopp) und 0,1844 (frisch geschmolzen, nach Regnault); dementsprechend schwankt Ac zwischen 5,22 und 5,90. Für gelben Phosphor fand Regnault $c = 0{,}1740$ zwischen 10° und $-78°$, $A = 30{,}96$, so dafs $Ac = 5{,}39$; Kopp erhielt jedoch zwischen 13° und 36° den Wert $c = 0{,}202$, d. h. $Ac = 6{,}26$.

ine sehr interessante Untersuchung über die Abhängigkeit tomwärme Ac von der Temperatur hat Behn veröffent- Er findet folgende Werte für Ac für verschiedene Temperatur- n:

	$+100^{0}$ bis $+18^{0}$	$+18^{0}$ bis -79^{0}	-79^{0} bis -186^{0}
. . . .	6,4	6,2	6,0
. . . .	6,3	6,1	5,4
. . . .	6,2	5,8	5,1
. . . .	6,3	6,0	5,2
. . . .	6,0	5,6	4,5
. . . .	6,4	5,8	4,3
. . . .	6,3	5,6	4,0
. . . .	6,0	5,3	4,2
. . . .	6,0	5,8	5,5
. . . .	6,5	6,1	5,8
. . . .	6,3	6,0	5,6
. . . .	6,0	5,9	5,4
. . . .	6,1	5,8	5,2
. . . .	6,1	5,7	4,6
. . . .	2,4	1,7	0,9

ontschew findet (teils durch Rechnung), dafs für Aluminium gende Werte besitzt:

600^{0}	300^{0}	0^{0}	-100^{0}	-200^{0}	-250^{0}
8,10	6,58	5,64	5,12	4,35	3,86

e Regel von Dulong und Petit kann in manchen Fällen be- werden, um das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen. hlorindium wurde die Formel $InCl_2$ angenommen und diese n $= 76$. Diese Zahl pafst nicht in das periodische System und elejeff nahm die Formel $InCl_3$ an, welche In $= 114$ giebt. t für Indium $c = 0{,}057$; $A = 76$ giebt $Ac = 4{,}3$, während 14 den Wert $Ac = 6{,}5$ ergiebt. Die Regel von Dulong und st also hier für In $= 114$ ausschlaggebend.

ir wenden uns nun der Betrachtung der theoretischen Bedeutung etzes von Dulong und Petit zu. Wir haben mehrfach darauf iesen (S. 174), dafs die Wärme c, welche von einem Körper bei nung um 1^{0} absorbiert wird, auf die Vergröfserung der leben- Kraft der Bewegung der Moleküle, auf die innere Arbeit und äufsere Arbeit verwandt wird; letztere ist bei festen und n Körpern sehr gering und können wir sie vernachlässigen. em Falle haben wir $c = \Delta J + \Delta H$ oder $Ac = A\Delta J + A\Delta H$, auf die Vergröfserung der lebendigen Kraft, ΔH auf die innere

Arbeit verwandt wird. Die Gröfse ΔJ ist gemäfs der Clausiussche Terminologie (S. 174) gleich der wahren Wärmekapazität C, so da

$$Ac = AC + A\Delta II \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5$$

Wir haben gesehen (Bd. I), dafs die Moleküle verschiedener Ga bei gleichen Temperaturen gleiche lebendige Kraft besitzen, welche d absoluten Temperatur proportional ist. Das Fehlen des Energi austausches zwischen sich berührenden Körpern, deren Temperat gleich ist, gestattet, diesen Satz auch auf flüssige und feste Körper au zudehnen. In diesem Falle wird die gleiche Wärmemenge auf die Ve gröfserung der lebendigen Kraft eines Atomes jeder beliebigen Su stanz bei Erwärmung derselben um 1^0 verwandt, d. h. die wahr Atomwärme sämtlicher Elemente ist die gleiche. Hiera erhellt, dafs auch das Produkt AC für alle Elemente das gleich sein mufs, denn AC ist die Wärmemenge, welche zur Vergröfserun der lebendigen Kraft der Atome erforderlich ist, wenn äquivalent Substanzmengen, d. h. solche, welche eine gleiche Anzahl von Atome enthalten, um 1^0 erwärmt werden.

Das Produkt aus der wahren Wärmekapazität und de Atomgewicht mufs für alle Elemente konstant sei: Clausius nimmt überhaupt an, dafs die Gröfse C für ein gegeben Element völlig konstant sei, d. h., dafs sich dieselbe weder mit d Temperatur, noch beim Übergang des Elementes aus einem Zustande i den andern ändere; sämtliche Änderungen der Wärmekapazität c, od richtiger c_v, schrieb er der Änderung der inneren Arbeit zu.

Das Gesetz von Dulong und Petit, welches besagt, dafs Ac fi alle festen Elemente angenähert gleich sei, veranlafst uns anzunehme dafs bei festen Elementen die innere Arbeit, welche zwische einer gleichen Anzahl von Atomen geleistet wird, oder a ein Atom entfällt, angenähert eine und dieselbe sei: hier liegt die theoretische Bedeutung des erwähnten Gesetzes. Die Ursac der auf S. 257 (für C, Si, B) erwähnten Abweichungen ist unbekan

Boltzmann (1871), Richarz und Staigmüller haben versuc den Wert $Ac = 6$ für feste Elemente abzuleiten. Richarz bewei dafs Ac im festen Zustande genau doppelt so grofs sein mufs, als i gasförmigen, falls das Gas aus einzelnen Atomen besteht, also $k = 5$ ist; dabei ist $c = c_v$ zu setzen. Nun hatten wir die Gleichung (S. 24

$$c_p - c_v = \frac{1,987}{\mu}$$

wo μ das Molekulargewicht, also für einatomige Gase identisch mit ist. Setzen wir $\mu = A$ und $c_p = \frac{5}{3} c_v$, so erhalten wir aus den beid Gleichungen rund $Ac_v = 3$. Hieraus für den festen Zustand $Ac =$ Dies mufs also z. B. für alle Metalle gelten, deren Dämpfe, wie die d Quecksilbers, einatomig sind. Im allgemeinen wird Ac nahe gleich

sein, wenn die Verrückungen der Atome klein sind im Vergleich mit ihren gegenseitigen Abständen. Wo dies nicht der Fall ist, können größere Abweichungen vorkommen; zugleich wird dann c besonders stark von der Temperatur abhängen. Körper, welche ein kleines Atomvolumen (Atomgewicht dividiert durch Dichtigkeit) besitzen, wie Be, Bo und C, und ebenso Körper von kleinem Atomgewicht, werden für Ac zu kleine Werte ergeben. Im ersten Falle sind die Abstände der Atome klein: im zweiten können die Verrückungen, wegen der geringen Masse der Atome, grofs sein. Dieses theoretische Ergebnis wird durch die Thatsachen bestätigt. Weitere theoretische Untersuchungen haben Puschl (1903) u. a. angestellt.

F. E. Neumann fand im Jahre 1831 folgendes Gesetz, welches gewissermafsen eine Verallgemeinerung des Gesetzes von Dulong und Petit darstellt.

Neumannsches Gesetz: Das Produkt aus der Wärmekapazität chemisch ähnlich zusammengesetzter, komplizierter Körper und ihrem Molekulargewichte ist angenähert konstant. Regnault, Pape und Kopp bestätigten dieses Gesetz für viele Gruppen chemischer Verbindungen. Wir führen hier einige dieser Gruppen an; c ist die Wärmekapazität, μ das Molekulargewicht.

Verbindungen vom Typus RO.

	c	μ	μc
MgO	0,243 94	40,3	9,83
MnO	0,157 01	70,8	11,14
NiO	0,158 80	74,6	11,86
CuO	0,142 01	79,2	11,27
ZnO	0,124 80	81,1	11,13
HgO	0,051 79	215,8	11,19
PbO	0,051 19	222,4	11,38
		Mittel	10,97

Verbindungen vom Typus R_2O_3.

	c	μ	μc
Fe_2O_3	0,170 00	159,8	27,2
Cr_2O_3	0,179 60	152,0	27,4
As_2O_3	0,127 68	197,8	25,3
Sb_2O_3	0,090 09	287,8	25,9
Bi_2O_3	0,060 53	464,8	28,1
		Mittel	26,8

Verbindungen vom Typus RCl_2.

	c	μ	
$MgCl_2$	0,194 60	95,1	
$CaCl_2$	0,164 20	110,7	
$SrCl_2$	0,119 90	158,1	
$BaCl_2$	0,089 57	207,7	
$ZnCl_2$	0,136 18	135,9	
$SnCl_2$	0,101 61	189,6	
$HgCl_2$	0,068 89	270,6	
$PbCl_2$	0,066 41	277,2	
$MnCl_2$	0,142 50	125,6	
			Mittel

Verbindungen vom Typus RNO_3.

	c	μ	
KNO_3	0,238 75	101,0	
$NaNO_3$	0,278 21	85,0	
$AgNO_3$	0,143 52	169,7	
			Mittel

Verbindungen vom Typus R_2SO_4.

.	c	μ	
K_2SO_4	0,109 10	174,0	
Na_2SO_4	0,231 15	142,0	
			Mittel

Nachstehend geben wir die Mittelwerte der Molekularw
für Verbindungen verschiedener Typen:

Typus	μc	Typus	
RO	11,0	RI_2	
RO_2	14,0	RNO_3	
RO_3	18,8	RN_2O_6	
R_2O_3	26,9	RSO_4	
RS	11,9	R_2SO_4	
RS_2	18,1	RCO_3	
RCl	12,7	R_2CO_3	
RCl_2	18,7	$RSO_4 + 5\,H_2O$ . . .	
RJ	13,4	$RSO_4 + 7\,H_2O$ . . .	

Mit der Frage bezüglich der Abhängigkeit der Gröſse μc von der Zusammensetzung der Körper haben sich viele Forscher beschäftigt. Joule fand im Jahre 1844 zuerst ein einfaches Gesetz; **Woestyn** wies im Jahre 1848 aufs neue auf dieses Gesetz hin, aber erst im Jahre 1864 wurde es endgültig von **Kopp** formuliert und durch ein auſserordentlich groſses Material, welches er durch eigene Untersuchungen lieferte, bestätigt.

Gesetz von Joule und Kopp. Die Molekularwärme einer festen Verbindung ist gleich der Summe der Atomwärmen der in ihrem Moleküle enthaltenen Atome.

$$\mu c = \Sigma n_i a_i c_i \quad \ldots \ldots \quad (59)$$

wo μ und c sich auf die Verbindung beziehen; c_i ist die Wärmekapazität, a_i das Atomgewicht, und folglich $a_i c_i$ die Atomwärme eines der in der Zusammensetzung der Verbindung enthaltenen Elemente, n_i die Zahl der Atome dieses Elementes in einem Moleküle der Verbindung; es ist also $\mu = \Sigma n_i a_i$. **Kopp** nimmt an, daſs die Atomwärme aller Elemente, mit Ausnahme von O, H, Fl, B, Si, C, S und P, gleich 6,4 ist.

Die Verbindungen des Typus RS ergeben für S die Wärmekapazität 11,9 — 6,4 = 5,5, die Verbindungen des Typus RS_2 aber (18,1 — 6,4) : 2 = 11,7 : 2 = 5,85. **Kopp** nimmt für S endgültig die Zahl 5,4 an. Die Atomwärme des Sauerstoffs erhält man aus den Verbindungen des Typus (vgl. die letzte Tabelle):

R_2SO_4	(33 — 6,4 × 2 — 5,4) : 4	3,7
RO	11,0 — 6,4	4,6
RO_2	(14,0 — 6,4) : 2	3,8
RO_3	(18,8 — 6,4) : 3	4,1
R_2O_3	(26,9 — 6,4 × 2) : 3	4,7

Kopp nimmt die Zahl 4 als Mittelwert für die Atomwärme des festen, d. h. des in festen chemischen Verbindungen enthaltenen, Sauerstoffs an. Für C wird die Zahl 1,8 angenommen, die man für Diamant gefunden hat. **Kopp** entschied sich endgültig für folgende Zahlen für die Elemente, deren Atomwärme nicht gleich 6,4 ist:

	Atomwärme		Atomwärme
O	4,0	C	1,8
H	2,4	Si	3,8
Fl	5,0	S	5,4
B	2,7	P	5,4

Nimmt man diese Zahlen, sowie die Zahl 6,4 für alle übrigen Elemente an, so läſst sich die **Wärmekapazität** c verschiedener fester Verbindungen nach der Formel (59) **berechnen**. Die Resultate erweisen sich als annähernd richtig.

Stephan Meyer hat (1900) darauf hingewiesen, dafs das hie sprochene Gesetz — Molekularwärme gleich der Summe der Atomwä — um so genauer erfüllt ist, je näher die Verbindung dem an Gesetze: „Molekularvolumen gleich der Summe der Atomvolumina" Van Aubel (1901) widerspricht indes dieser Ansicht.

Für flüssige Verbindungen bestätigt sich das Gesetz von J und Kopp durchaus nicht.

Winkelmann fand, dafs man die Wärmekapazität c vers dener Glassorten nach der Formel $cp = \Sigma c_i p_i$ berechnen in welcher p_i die Gewichtsmengen, c_i die Wärmekapazität der stanzen (z. B. ZnO, SiO_2, K_2O, CaO u. s. w.), die in der Zusam setzung des Glases enthalten sind, bedeuten, und dafs $p =$ ist, d. h. gemäfs der Formel, die auf die Legierungen anwen ist (S. 219).

Garnier gelangte schon im Jahre 1852 zu dem Resultate, we Kopp später bestätigte, dafs die Wärmekapazität des festen Wa welches in den Salzhydraten enthalten ist, der Wärmekapazität Eises gleich sei. In der That ergiebt die Tabelle auf S. 262

$$(RSO_4 + 7\,H_2O) - RSO_4 = 97{,}4 - 26{,}4 = 71 = 7\,H_2($$

folglich für $H_2O \ldots \mu c = 10{,}1$

$$(RSO_4 + 7\,H_2O) - (RSO_4 + 5\,H_2O) = 97{,}4 - 78{,}319 = 1 = 2$$

folglich für $H_2O \ldots \mu c = 9{,}6$.

Im Mittel ist $\mu c = 9{,}85$; für Wasser ist aber $\mu = 18$, fol $c = 0{,}55$. Für Eis ist $c = 0{,}5$.

Auf S. 220 haben wir die Untersuchungen von N. N. Beke besprochen, welcher für die Atomwärme des von Palladium absorbi festen Wasserstoffs die Zahl 5,88 fand; diese weicht von der Zahl welche Kopp annimmt, stark ab.

Reis und Schiff erhielten einige interessante Resultate fü Wärmekapazitäten organischer Flüssigkeiten. Reis fand, die Molekularwärmen von Substanzen, welche eine homologe I bilden, angenähert gleiche Differenzen ergeben. So wächst z. B. i Reihe der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ Molekularwärme μc im Mittel 9,69 bei Vergröfserung von n um eine Einheit; in der Reihe der Sä $C_nH_{2n}O_2$ beträgt dieses Anwachsen 8,38, so dafs die Addition CH_2 in verschiedenen Reihen eine ungleiche Vergröfserung der M kularwärme hervorruft.

Schiff entdeckte eine ganze Reihe interessanter Thatsache bezug auf die Gröfse der Wärmekapazität c und besonders ihrer hängigkeit von der Temperatur. Drückt man c in der Form $c = c_0$ aus, so erweist es sich, dafs c_0, und in noch gröfserem Mafse b, ga

Reihen organischer Verbindungen gemeinsam sind. Wir beschränken uns auf zwei Beispiele:

Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Benzol, Toluol, Metaxylol, Paraxylol	$c = 0{,}3834 + 0{,}001\,043\,t$
Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen	$c = 0{,}3929 + 0{,}001\,043\,t$
Propylbenzol, Cymol	$c = 0{,}4000 + 0{,}001\,043\,t$

Fettsäuren.

Ameisensäure	$c = 0{,}4966 + 0{,}000\,709\,t$
Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure	$c = 0{,}4440 + 0{,}001\,418\,t$
Isobuttersäure, Valeriansäure	$c = 0{,}4352 + 0{,}001\,418\,t$

Es ist bemerkenswert, dafs für Ameisensäure b genau die Hälfte von demjenigen b ausmacht, welches sich für die übrigen Säuren ergiebt.

Auf eine kompliziertere Beziehung zwischen der Wärmekapazität der Flüssigkeiten und anderen physikalischen Gröfsen hat A. Nadeshdin hingewiesen, dessen Arbeit wir weiter unten besprechen werden.

Mache (1901) hat gezeigt, dafs die spezifische Wärme c einer Flüssigkeit nahe gleich der doppelten wahren spezifischen Wärme ihres Dampfes sein müsse. Das Mafs der letzteren ist die Gröfse c_v. In der That erweist sich für eine Reihe von Flüssigkeiten c nahe gleich $2\,c_v$.

Was nun die gasförmigen Körper betrifft, so dürfte man bei diesen besonders einfache und klare Beziehungen zwischen der Wärmekapazität und dem Atom- oder Molekulargewichte voraussetzen. Es ließe sich erwarten, daß die Wärmekapazität c_v bei konstantem Volumen die wahre Wärmekapazität im Sinne von Clausius darstelle, d. h., dafs sie, mit dem Molekulargewicht multipliziert, eine konstante Gröfse ergäbe. Dieser Schlufs gründet sich auf die Vorstellung, dafs die innere Arbeit in den Gasen eine kleine Gröfse sei. Die wahre Wärmekapazität, multipliziert mit dem Atomgewicht, mufs, der Theorie nach (S. 260), für alle Gase eine konstante Gröfse sein. Daher läfst sich erwarten, dafs das Produkt aus der Wärmekapazität c_v und dem Molekulargewicht μ eine Gröfse sei, die der Zahl n von

Atomen, welche in einem Gasmoleküle enthalten sind, proportion ist. Das Produkt μc_v ist gleich der Molekularwärme bei konstante Volumen; wir dürfen daher erwarten, dafs für alle Gase

$$\frac{\mu c_v}{n} = \frac{c_{\mu,v}}{n} = Const \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (6$$

sei. So müfste z. B. für alle zweiatomigen Gase und Dämpfe, w H_2, O_2, N_2, Cl_2, Br_2, J_2, CO, NO, HCl, $BrCl$, $c_{\mu,v}$ den gleichen W besitzen; dasselbe gilt von den dreiatomigen CO_2, N_2O, SO_2, H_2S u. s. Die Gröfse $c_{\mu,v} : n$ kann die mittlere Atomwärme bei konstant Volumen genannt werden. Da die den Molekulargewichten μ e sprechenden Gewichtsmengen der Gase gleiche Volumina einnehm oder, was dasselbe ist, da in gleichen Gasvolumen eine gleiche Anz von Molekülen (Gesetz von Avogadro, Bd. I) enthalten ist, so fül die erwartete Gleichheit der Molekularwärme μc_v für Gase mit gleic Anzahl n von Atomen im Moleküle zu der Gleichheit der Wärn kapazitäten γ_v gleicher Volumina dieser Gase; aus der Formel (6 würde folgen, dafs $\gamma_v : n$ für alle Gase gleich sein mufs.

Nach der Formel (31) S. 224 ist die Differenz $\gamma_p - \gamma_v$ eine Gröl die für alle Gase die gleiche ist, und zwar

$$\gamma_p - \gamma_v = 0{,}0688 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (6$$

wenn man $v_0 = 1$ setzt, d. h., wenn man von allen Gasen sol Volumina nimmt, die gleich sind dem Volumen v_0 einer Gewichtseinh Luft bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Drucke, welc der Bequemlichkeit wegen gleich 1 gesetzt wird. Bei einer derartig Wahl der Volumeneinheit ergiebt sich, s. (29) S. 224

$$\gamma_p = \delta c_p; \quad \gamma_v = \delta c_v \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (6$$

Die Molekularwärmen sind aber gleich

$$c_{\mu,p} = \mu c_p = 28{,}88\,\gamma_p; \quad c_{\mu,v} = \mu c_v = 28{,}88\,\gamma_v \quad . \; (6$$

da $\mu = 28{,}88\,\delta$. Für die Differenz zweier Molekularwärmen erh man hiernach die Formel (33) S. 224

$$c_{\mu,p} - c_{\mu,v} = 1{,}987 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (6$$

Wir dürfen erwarten, dafs $\gamma_v : n$ für alle Gase gleich sei; Formeln (60), (62) und (63) zeigen, dafs in solchem Falle auch $c_{\mu,v}$ für alle Gase gleich sein mufs, und dafs aufserdem $\gamma_p : n$ und $c_{\mu,p} = \mu c_p : n$ ebenfalls für diejenigen Gase, welche dem Gesetz v Boyle und Gay-Lussac folgen, gleich sein mufs.

Fafst man alles Dargelegte zusammen, so kann man sagen:

Wir sind berechtigt zu erwarten, dafs die mittlere Ato wärme bei konstantem Volumen, d. h. die Gröfse $\mu c_v = c_{\mu,v} : n$, wo n die Anzahl der in einem Gasmoleküle er

haltenen **Atome** bedeutet, für alle Gase eine und dieselbe ist; oder dafs $\gamma_v : n$, wo γ_v die Wärmekapazität einer Volumeinheit des Gases bei konstantem Volumen bedeutet, eine für alle Gase gleiche Gröfse ist. Für Gase, welche dem Gesetze von Boyle und Gay-Lussac folgen, läfst sich erwarten, dafs auch die entsprechenden Wärmekapazitäten bei konstantem Drucke, d. h. die Gröfsen $\mu c_p : n = c_{\mu,p} : n$ und $\gamma_p : n$ für alle Gase sich als gleich erweisen werden.

Als spezieller Fall ergiebt sich hieraus:

Die Wärmekapazitäten γ_v und γ_p der zweiatomigen Gase, wie H_2, O_2, N_2, CO, NO, bezogen auf gleiche Volumina, müssen einander gleich sein; das nämliche gilt, selbstredend, von den Molekularwärmen $c_{\mu,v}$ und $c_{\mu,p}$, welche 28,88mal gröfser als γ_v und γ_p sind (wenn letztere auf das Volumen einer Gewichtseinheit Luft bezogen sind) oder von den Atomwärmen, die gleich $\frac{1}{2} c_{\mu,v}$ und $\frac{1}{2} c_{\mu,p}$ sind.

Nur dieser letzte Schlufs findet für einige Gase experimentelle Bestätigung, wie wir dies bereits auf S. 236 gesehen haben. Die Beobachtungen von **Regnault** ergeben für die Gröfsen $c_p \delta = \gamma_p$, s. (62), Werte, welche wir hier nochmals, unter Hinzufügung der Werte für CO und NO, wiedergeben:

	γ_p	$\frac{1}{2} c_{\mu,p} = \frac{1}{2} \mu c_p$		γ_p	$\frac{1}{2} c_{\mu,p} = \frac{1}{2} \mu c_p$
O_2 . .	0,2405	3,480	CO . .	0,2376	3,430
N_2 . .	0,2365	3,413	NO . .	0,2406	3,476
H_2 . .	0,2359	4,409			

Die mittlere Molekularwärme $c_{\mu,p}$ bei konstantem Druck ist für diese fünf Gase gleich 6,88; die mittlere Atomwärme $\frac{1}{2} c_{\mu,p}$ beträgt 3,44. Aus der Formel (64) oder indem man die experimentell gefundenen Gröfsen c_v in Betracht zieht, erhält man die mittlere Molekularwärme $c_{\mu,v}$ bei konstantem Volumen gleich 4,90; die mittlere Atomwärme $\frac{1}{2} c_{\mu,v}$ ist gleich 2,45.

Hierauf, fast allein, beschränkt sich jedoch die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit denjenigen theoretischen Resultaten, zu denen wir oben gelangten. Man braucht nur die Zahlen, die sich auf Cl_2, Br_2, J_2, HCl, HBr u. a. beziehen, zu betrachten, um sich von den sehr bedeutenden Abweichungen zu überzeugen: so erhalten wir z. B. für Cl_2 den Wert $\frac{1}{2} c_{\mu,v} = 3{,}10$.

Desgleichen bestätigt sich ganz und gar nicht die Konstanz der Gröfsen $c_{\mu,v} : n$ für alle Gase, wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

	n	μ	c_v	$C_{\mu,v} = \mu c_v$	$C_{\mu,v} : n$	k
Hg	1	200,0	0,0147	2,94	2,94	
O_2	2	32,0	0,1544	4,95	2,47	
N_2	2	28,0	0,1735	4,86	2,43	
H_2	2	2.0	2,4263	4,85	2,43	
CO	2	28,0	0,1748	4,89	2,44	
NO	2	30,0	0,1662	4,99	2,49	
Cl_2	2	71,0	0,0873	6,20	3,10	
Br_2	2	160,0	0,0428	6,84	3,42	
J_2	2	254,0	0,0257	6,52	3,26	
HCl	2	36,5	0,1392	5,08	2,54	
HBr	2	81,0	0,0573	4,64	2,32	
HJ	2	128,0	0,0394	5,04	2,52	
ClJ	2	162,5	0,0389	6,32	3,16	
BrJ	2	207,0	0,029	6,14	3,07	
CO_2 0°	3	44,0	0,1486	6,54	2,18	
CO_2 100°	3	44,0	0,1695	7,48	2,49	
N_2O 0°	3	44,0	0,1513	6,66	2,22	
N_2O 100°	3	44,0	0,1737	7,64	2,55	
SO_2	3	64,0	0,1237	7,92	2,64	
H_2S	3	34,0	0,1933	6,57	2,19	
NH_3 0°	4	17,0	0,3803	6,46	1,61	
NH_3 100°	4	17,0	0,4159	7,07	1,77	
CH_4	5	16,0	0,4495	7,19	1,44	
C_2H_4 0°	6	28,0	0,2702	7,57	1,26	
C_2H_4 100°	6	28.0	0,3523	9,86	1,64	

E. Wiedemann hat für Dämpfe verschiedener Flüssig die specifischen Wärmen bestimmt. Aus seinen Beobachtunge rechnet sich die folgende auf 0° bezügliche Tabelle:

Dämpfe: 0°	n	μ	c_v	$C_{\mu,v} = \mu c_v$	$C_{\mu,v} : n$	k
Schwefelkohlenstoff, CS_2	3	76,0	0,1054	8.01	2,67	
Chloroform, CCl_3H	5	119,4	0,1178	14,05	2,81	
Bromäthyl, C_2H_5Br	8	109,0	0,1168	12,70	1,59	
Aceton, C_3H_6O	10	58,0	0,2636	15,29	1,53	
Benzol, C_6H_6	12	78,0	0,1981	15,46	1,29	
Essigäther, $C_4H_8O_2$	14	88,0	0,2394	21,07	1,50	
Äther, $C_4H_{10}O$	15	74,0	0,3455	25,57	1.70	

Die Zahlen der vorletzten Spalte beider Tabellen zeigen, dafs die mittlere Atomwärme bei konstantem Volumen für verschiedene Gase durchaus nicht gleich ist, sie schwankt zwischen 1,26 und 3,42. Die Elemente teilen sich gewissermafsen in zwei Gruppen: H, O, N und Hg, Cl, Br, J; die zweite Gruppe weist gröfsere Zahlenwerte jener Gröfse auf als die erste.

Hieraus folgt, dafs auch für Gase die wahre Wärmekapazität sich nicht mit der Wärmekapazität c_v deckt, und dafs demnach der Ausgangspunkt unserer obigen Betrachtung nicht richtig ist.

Berthelot meint, dafs die Elemente (Gase und Dämpfe) vier Gruppen bilden, für welche $c_{\mu,p}$ und $c_{\mu,v}$ folgende Werte besitzen:

	$c_{\mu,p}$	$c_{\mu,v}$
1. Gruppe, einatomige Gase	5,0	3,0
2. Gruppe, zweiatomige Gase, die nicht dissociieren . .	6,8	4,8
2. Gruppe, zweiatomige Gase, die der Dissociation unterliegen (Cl, Br, J)	8,6	6,6
4. Gruppe, vieratomige Dämpfe (P, As u. a.)	13,4	11,4

Angenähert ist $c_{\mu,v} : n = 3$.

Nach der Meinung von Sohncke erklärt sich die Änderung der Wärmekapazität mit der Temperatur aus der intramolekularen Arbeit. Hiermit stimmt die Tatsache völlig überein, dafs die Wärmekapazität der einatomigen Dämpfe von Hg von t unabhängig ist.

Auf S. 265 erwähnten wir die Versuche, die Abhängigkeit der Gröfse k von der Anzahl n der Moleküle zu bestimmen. Diese Versuche konnten keinen Erfolg haben, da die letzte Spalte (S. 268) zeigt, dafs die Gröfse k für dasselbe n verschiedene Werte annimmt. Wäre das Gesetz von Dulong und Petit auf die Gase in dem Sinne anwendbar, dafs die Gröfse $\mu c_v : n$ konstant ist, so wäre die Abhängigkeit der Gröfse k von n eine sehr einfache. Thatsächlich kann man (64) in der Form $c_p - c_v = \frac{2}{\mu}$ schreiben (wir setzen 2 statt 1,987). Addiert man hierzu $\frac{\mu c_v}{n} = B$, wo B eine konstante Zahl ist, so erhält man

$$c_p = \frac{2 + nB}{\mu}, \quad c_v = \frac{nB}{\mu}$$

$$k = 1 + \frac{2}{nB}.$$

Für Quecksilberdämpfe ist $n = 1$ und $k = 1{,}666 = \frac{5}{3}$ (S. 265); hiernach ist $B = 3$ und folglich für Gase überhaupt

$$k = 1 + \frac{2}{3n}.$$

Diese Formel würde für zweiatomige Gase $k = \frac{4}{3} = 1{,}33$ ergeben; die Beobachtung ergiebt aber für die Mehrzahl dieser Gase $k = \frac{7}{5} = 1{,}40$, dagegen für Cl_2 und BrJ einen Zahlenwert, der 1,33 nahe kommt. Bei $n = 3$ müfste $k = 1{,}22$ sein, was ebenfalls mit den Versuchsergebnissen nicht übereinstimmt. Untersuchungen in ähnlicher Richtung stellte Staigmüller an.

Naumann entwickelt, gestützt auf gewisse Erwägungen, auf die wir hier nicht weiter eingehen, die Formel

$$k = \frac{n + 5}{n + 3},$$

welche $k = \frac{7}{5}$ für $n = 2$, $k = \frac{4}{3}$ für $n = 3$ und $k = \frac{9}{7}$ für $n = 4 = 1{,}286$ ergiebt. Boltzmann untersuchte die Frage, wie k bei einem einatomigen Gase von der Form der Atome abhängen könnte.

Da uns der Charakter der intramolekularen Bewegungen und ihre Abhängigkeit von der Struktur des Moleküls nicht bekannt ist, so kann die Frage bezüglich der Wärmekapazität zusammengesetzter Körper theoretisch nicht gelöst werden. Offenbar besteht für letztere eine gröfsere Mannigfaltigkeit der möglichen Fälle, als für feste Elemente, bei denen die wahrscheinlich richtige Voraussetzung einer angenähert gleichen inneren Arbeit die ganze Frage sehr vereinfacht. Weitere theoretische Untersuchungen rühren von Boynton (1901) und Jeans (1901) her.

Litteratur.

Zu § 1.

Mach: Die Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1896, S. 153 bis 210.

Wir entnehmen diesem Werke die Litteratur, welche sich auf die Entstehung der Kalorimetrie bezieht:

Richmann: Novi Comment. Acad. Petrop. **1**, 152, 1750; **3**, 309, 1753; **4**, 241, 1758.
Krafft: Comment. Acad. Petrop. **14**, 218, 233, 1744—1746.
Boerhave: Elem. Chem. **1**, 268, 1732.
Black: Lectures on the Elements of Chemistry, Edingburgh 1803; deutsch von Crell, Hamburg 1804.
Irvine: Essay on chemical subjects. London 1805.
Wilke: Kong. Vetensk. Acad. Nya. Handl. 1772, 1781.
Crawford: Experiments and Observations on Animal Heat. London 1778.
Lambert: Tentamen de vi caloris. Acta Helvetica. 2, Basilae 1775; Pyrometrie, Berlin 1779.
Gadolin: Nov. Acta R. Soc. Upsaliens. **5**, 1784.
Richards: Ztschr. f. phys. Chem. **36**, 356, 1902.

Zu § 2.

De Luc: s. Gehlers physikal. Wörterbuch, 2. Aufl., **9**, 844.
Flaugergues: Journ. de phys. (De la Metterie) **77**, 283.

Annals of philos. **10**, 273, 1817.
eumann: Pogg. Ann. **23**, 40, 1831.
nault: Ann. chim. et phys. (2) **73**, 35, 1840; Mém. de l'Acad. **21**, 730, 1847.
icha: Pogg. Ann., Jubelbd., S. 549, 1874.
:en: W. A. **21**, 45, 1884.
ı: Compt. rend. **70**, 592, 831, 1870.
andler u. Plattner: Pogg. Ann. **140**, 574; **141**, 537, 1870.
in et Amaury: Compt. rend. **70**, 661, 1870.
ichhausen: W. A. **1**, 592, 1877; **10**, 284, 1880 (in den Abhandlungen von Wüllner).
richsen: W. A. **8**, 83, 1879.
mgartner: W. A. **8**, 648, 1879 (in der Abhandlung von Pfaundler).
usa: R. Ac. dei Lincei (3, a) **10**, 75, 1881; Beibl. **6**, 222, 1882.
p: Dissert. Zürich, 1883.
annson: Öfversigt af K. Vet. Acad. Förhandl. **48**, 325, 1891; Beibl. **16**, 508, 1892.
ie Stamo: Dissert. Zürich, 1877; Beibl. **3**, 344, 1879.
'land: Proc. of the Amer. Acad. of arts and sc. **15**, 75, 1879 — 1880; **16**, 38, 1880 — 1881; Proc. R. Soc. **61**, 479, 1897.
ıig: Sill. J. **26**, 57, 1883.
:en: W. A. **21**, 31, 1884; Diss. Bonn, 1883.
toli e Stracciati: Nuovo Cim. (3) **32**, 19, 97, 215, 1892; **34**, 64, 1893; Rendic. del R. Inst. Lombardo (2) **26**, 1893; **28**, 1895.
sen: W. A. **18**, 369, 1883.
'fiths: Trans. R. Soc. London **184**, A 361, 1893; **186**, A 268, 1895.
:erici: W. A. **33**, 417, 1888; **37**, 414, 1889.
dner and Mallory: Phys. Rev. **8**, 193, 1899; Proc. R. Soc. **61**, 479, 1897.
aet: Vierteljahrsschr. d. Naturf.-Ges. in Zürich **41**, 140, 1896.
:: Phil. Trans. **186**, A 322, 1895.
inelli: Ann. del R. Ist. Tecnico di Bari **17**, 1898.
:s: Rapports, prés. au Congrès internat. de physique **1**, 181, Paris 1900.
'fiths: Rapports, prés. au Congrès internat. de physique **1**, 214, Paris 1900.
'fiths: The thermal measurement of Energy. Cambridge 1901.
nolds and Moorly: Phil. Trans. **190**, A 301, 1897; Proc. R. Soc. **61**, 293, 1897.
uster and Gannon: Phil. Trans. **186**, A 415, 1895; Proc. R. Soc. **57**, 25, 1894.
: Phys. Rev. **6**, 193, 1898; Phil. Mag. (5) **46**, 1, 1898.
in: Dissert. Zürich, 1895; Arch. Sc. phys. **34**, 507.
esch: Dissert. Rostock, 1894.
lendar and Barnes: Rep. Brit. Assoc. 1899, Sect. A.; Electrician **43**. 775, 1899; Phys. Rev. **10**, 202, 1899; Proc. R. Soc. **67**, 233, 1900; Ztschr. f. phys. Chem. **32**, 153, 1900.
lendar: Rep. Brit. Assoc. Glasgow 1901, p. 34.
nes: Proc. R. Soc. **67**, 238, 1900.
nes and Lester Cooke: Phys. Rev. **15**, 65, 1902.
ffiths: Wahl der Wärmeeinheit. Phil. Mag. (5) **40**, 431, 1895.
toli e Stracciati (Wasser unter 0°): Nuovo Cim. (3) **31**, 133, 1892; **36**, 127, 1894.
'tinetti: Atti d. R. Acad. di Torino **25**, 565, 827, 1890.
ımasini e Cardani: Nuovo Cim. (3) **21**, 185, 1887.
toli e Stracciati (die Gröfse c_0): Nuovo Cim. **36**, 127, 1894; Rendic. R. Ist. Lombardo (2) **27**, 1894; Beibl. **19**, 47, 1895.

Warburg: Referat über die Wärmeeinheit, Leipzig 1900; Phys. Ztschr. **1**, 171, 1900.

Zu § 3.

Lavoisier et Laplace: Mém. de l'Acad. Royale, Paris 1780; Oeuvres de Lavoisier **2**, 283.
L. Latschinow: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **12**, 131, 1880.

Zu § 4.

Hermann: Sapiski d. k. Mosk. Naturforscher-Gesellsch. **3**, 1834.
Bunsen: Pogg. Ann. **141**, 1, 1870; **142**, 616, 1871.
Schuller u. Wartha: W. A. **2**, 359, 1877.
Louguinin: Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme. Moskau 1894, S. 73. Deutsche Übersetzung, Berlin 1897.
Dieterici: W. A. **33**, 417, 1888.
Boys: Phil. Mag. (5) **21**, 214, 1886.
Than: W. A. **13**, 84, 1881.
Bontschew: Dissert. Zürich, 1900; Beiblätter **25**, 178 bis 182, 1901.
Lindner: Phys. Zeitschr. **3**, 237, 1902.

Zu § 5.

Favre: Ann. chim. et phys. (3) **36**, 5, 1852; **37**, 416, 1852; **40**, 293, 1854; (4) **26**, 385; **27**, 265, 1872; **29**, 87, 1873; (5) **1**, 438, 1874.

Zu § 6.

Regnault: Ann. chim. et phys. (2) **73**, 5, 1840; (3) **63**, 1, 1861; Pogg. Ann. **122**, 272, 1864.
Louguinin: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **16**, chem. Abth., 569, 1884; Instr. **16**, 130, 1896; Journ. de physique (3) **10**, 5, 1901.
F. Neumann: Pogg. Ann. **23**, 1, 1831.
Pape: Pogg. Ann. **120**, 351, 1863.
Kopp: Lieb. Annal., Suppl. **3**, 1864 bis 1865.
N. A. Hesehus: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. **19**, 432, 1887; Journ. de phys. (2) **7**, 489, 1888.
Waterman: Phil. Mag. (5) **40**, 413, 1895; Phys. Rev. **4**, 161, 1896; Instr. **16**, 121, 1896.
Jäger u. Steinwehr: Verh. deutsch. phys. Ges. **5**, 353, 1903.
W. Preobrashenski: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. **15**, 67, 1883.
Pfaundler: Pogg. Ann. **129**, 102, 1866.
Holbein: Zeitschr. phys. Chem. **21**, S. 178.
Wadsworth: Sill. Journ. (4) **4**, 265, 1897.
Marignac: Arch. Sc. phys. (2) **39**, 217, 1870; **55**, 113, 1876.
Perrot: Arch. Sc. phys. (3) **32**, 145, 254, 337, 1894.

Zu § 7.

Tobias Mayer: Gesetze und Modifikationen des Wärmestoffes. Erlangen 1796.
Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. (2) **10**, 1819.
Delarive et Marcet: Ann. chim. et phys. (2) **75**, 1840; (3) **2**, 1841.
Regnault: Ann. chim. et phys. (2) **73**, 5, 1840; (3) **9**, 327, 1843; Pogg. Ann. **62**, 55, 1844.
Hirn: Ann. chim. et phys. (4) **10**, 1867.
Tereschin: Schriften des Inst. der Wegebauten in St. Petersburg, 1899 (russ.).
Serdobinskaja u. Emeljanowa: Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 23, 1901; Beiblätter **25**, 680, 1901.

Zu § 8.

Joly: Proc. R. Soc. **41**, 352, 1887; **47**, 218, 1889.
Bunsen: W. A. **31**, 1, 1887.
Wirtz: W. A. **40**, 438, 1890.
Hart: Phys. Rev. **18**, 263, 1904.
Neesen: W. A. **39**, 131, 1890.
Schükarew: W. A. **59**, 229, 1896.

Zu § 9.

Pfaundler: Wien. Ber. **59**, 145, 1869; **100**, 352, 1891.
Negreano: Compt. rend. **128**, 875, 1899.
Schlamp: W. A. **58**, 759, 1896.
Andrews: Ann. chim. et phys. (3) **14**, 92, 1845.
Hirn: Compt. rend. **70**, 592, 831, 1870.
Marignac s. § 6.
Gumlich u. Wiebe: W. A. **66**, 530, 1898.
Pfaundler: W. A. **67**, 439, 1899.
Black s. Fischer: Geschichte der Physik, T. VII.
Thomsen: Pogg. Ann. **142**, 337, 1871; Journ. de phys. **1**, 35, 1873.
Konowalow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 353, 1898; Chem. Centralblatt **2**, 699, 1898.
Biron: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 355, 1898; Chem. Centralblatt **2**, 700, 1898.

Zu § 10.

Allotropische Zustände.

Regnault: Ann. chim. et phys. (3) **1**, 1841; Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
Delarive et Marcet: Pogg. Ann. **52**, 120, 1841.
Wüllner u. Bettendorf: Pogg. Ann. **133**, 293, 1868.
Dussy: Compt. rend. **123**, 305, 1896.
Regnault (Dichtigkeit der Substanz): Ann. chim. et phys. (2) **73**, 1840; (3) **9**, 1843; Pogg. Ann. **51**, 44, 1840; **62**, 53, 1844.
Winkelmann: W. A. **49**, 401, 1893.
Subow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 22, 1896.
Zinger u. Schtschegljaew: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **27**, 30, 1895.
Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. **7**, 113, 1818.
Bède: Mém. couronnés de l'Acad. de Bruxelles, 27.
Byström: Öefvers. K. Vet. Ak. Forhandl. **17**, 307, 1860.
Pouillet: Compt. rend. **21**, 782, 1845.
Weinhold: Pogg. Ann. **149**, 186, 1873.
Violle: Compt. rend. **85**, 543, 1877 (Pt); **87**, 981, 1878 (Pd); **89**, 702, 1879 (Jr u. Au); **120**, 868, 1895 (Graphit).
Pionchon: Compt. rend. **102**, 1122, 1886 (Metalle); **106**, 1344, 1888 (Quarz).
Gaede: Dissert. Freiburg i. Br., 1902; Phys. Zeitschr. **4**, 105, 1902.
Adler: Dissert. Zürich, 1902.
Behn: W. A. **66**, 236, 1898; D. A. **1**, 257, 1900.
Tilden: Proc. R. Soc. **66**, 244, 1900.
H. F. Weber: Pogg. Ann. **154**, 367, 1875.
Lindner: Diss. Erlangen, 1903.
Kunz: D. A. **14**, 309, 1904.
De Heen: Bull. Acad. R. belg. **5**, 757, 1883.
Batelli: Atti R. Ist. Venet. (3) **3**, 35, 1886.

Warburg: Referat über die Wärmeeinheit, Leipzig 1900; Phys. Ztschr. 1. 171, 1900.

Zu § 3.

Lavoisier et Laplace: Mém. de l'Acad. Royale, Paris 1780; Oeuvres de Lavoisier 2, 283.
L. Latschinow: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. (russ.) 12, 131, 1880.

Zu § 4.

Hermann: Sapiski d. k. Mosk. Naturforscher-Gesellsch. 3, 1834.
Bunsen: Pogg. Ann. 141, 1, 1870; 142, 616, 1871.
Schuller u. Wartha: W. A. 2, 359, 1877.
Louguinin: Methoden zur Bestimmung der Verbrennungswärme. Moskau 1894, S. 73. Deutsche Übersetzung, Berlin 1897.
Dieterici: W. A. 33, 417, 1888.
Boys: Phil. Mag. (5) 21, 214, 1886.
Than: W. A. 13, 84, 1881.
Bontschew: Dissert. Zürich, 1900; Beiblätter 25, 178 bis 182, 1901.
Lindner: Phys. Zeitschr. 3, 237, 1902.

Zu § 5.

Favre: Ann. chim. et phys. (3) 36, 5, 1852; 37, 416, 1852; 40, 293, 1854; (4) 26, 385; 27, 265, 1872; 29, 87, 1873; (5) 1, 438, 1874.

Zu § 6.

Regnault: Ann. chim. et phys. (2) 73, 5, 1840; (3) 63, 1, 1861; Pogg. Ann. 122, 272, 1864.
Louguinin: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. (russ.) 16, chem. Abth., 569, 1884; Instr. 16, 130, 1896; Journ. de physique (3) 10, 5, 1901.
F. Neumann: Pogg. Ann. 23, 1, 1831.
Pape: Pogg. Ann. 120, 351, 1863.
Kopp: Lieb. Annal., Suppl. 3, 1864 bis 1865.
N. A. Hesehus: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. 19, 432, 1887; Journ. de phys. (2) 7, 489, 1888.
Waterman: Phil. Mag. (5) 40, 413, 1895; Phys. Rev. 4, 161, 1896; Instr. 16, 121, 1896.
Jäger u. Steinwehr: Verh. deutsch. phys. Ges. 5, 353, 1903.
W. Preobrashenski: Journ. de russ. phys.-chem. Ges. 15, 67, 1883.
Pfaundler: Pogg. Ann. 129, 102, 1866.
Holbein: Zeitschr. phys. Chem. 21, S. 178.
Wadsworth: Sill. Journ. (4) 4, 265, 1897.
Marignac: Arch. Sc. phys. (2) 39, 217, 1870; 55, 113, 1876.
Perrot: Arch. Sc. phys. (3) 32, 145, 254, 337, 1894.

Zu § 7.

Tobias Mayer: Gesetze und Modifikationen des Wärmestoffes. Erlangen 1796.
Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. (2) 10, 1819.
Delarive et Marcet: Ann. chim. et phys. (2) 75, 1840; (3) 2, 1841.
Regnault: Ann. chim. et phys. (2) 73, 5, 1840; (3) 9, 327, 1843; Pogg. Ann. 62, 55, 1844.
Hirn: Ann. chim. et phys. (4) 10, 1867.
Tereschin: Schriften des Inst. der Wegebauten in St. Petersburg, 1899 (russ.).
Serdobinskaja u. Emeljanowa: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 23, 1901; Beiblätter 25, 680, 1901.

Zu § 8.

Joly: Proc. R. Soc. **41**, 352, 1887; **47**, 218, 1889.
Bunsen: W. A. **31**, 1, 1887.
Wirtz: W. A. **40**, 438, 1890.
Hart: Phys. Rev. **18**, 263, 1904.
Neesen: W. A. **39**, 131, 1890.
Schükarew: W. A. **59**, 229, 1896.

Zu § 9.

Pfaundler: Wien. Ber. **59**, 145, 1869; **100**, 352, 1891.
Negreano: Compt. rend. **128**, 875, 1899.
Schlamp: W. A. **58**, 759, 1896.
Andrews: Ann. chim. et phys. (3) **14**, 92, 1845.
Hirn: Compt. rend. **70**, 592, 831, 1870.
Marignac s. § 6.
Gumlich u. Wiebe: W. A. **66**, 530, 1898.
Pfaundler: W. A. **67**, 439, 1899.
Black s. Fischer: Geschichte der Physik, T. VII.
Thomsen: Pogg. Ann. **142**, 337, 1871; Journ. de phys. **1**, 35, 1873.
Konowalow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 353, 1898; Chem. Centralblatt **2**, 699, 1898.
Biron: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 355, 1898; Chem. Centralblatt **2**, 700, 1898.

Zu § 10.

Allotropische Zustände.

Regnault: Ann. chim. et phys. (3) **1**, 1841; Pogg. Ann. **53**, 60, 243, 1841.
Delarive et Marcet: Pogg. Ann. **52**, 120, 1841.
Wüllner u. Bettendorf: Pogg. Ann. **133**, 293, 1868.
Dussy: Compt. rend. **123**, 305, 1896.
Regnault (Dichtigkeit der Substanz): Ann. chim. et phys. (2) **73**, 1840; (3) **9**, 1843; Pogg. Ann. **51**, 44, 1840; **62**, 53, 1844.
Winkelmann: W. A. **49**, 401, 1893.
Subow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 22, 1896.
Zinger u. Schtschegljaew: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **27**, 30, 1895.
Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. **7**, 113, 1818.
Bède: Mém. couronnés de l'Acad. de Bruxelles, 27.
Byström: Öefvers. K. Vet. Ak. Forhandl. **17**, 307, 1860.
Pouillet: Compt. rend. **21**, 782, 1845.
Weinhold: Pogg. Ann. **149**, 186, 1873.
Violle: Compt. rend. **85**, 543, 1877 (Pt); **87**, 981, 1878 (Pd); **89**, 702, 1879 (Jr u. Au); **120**, 868, 1895 (Graphit).
Pionchon: Compt. rend. **102**, 1122, 1886 (Metalle); **106**, 1344, 1888 (Quarz).
Gaede: Dissert. Freiburg i. Br., 1902; Phys. Zeitschr. **4**, 105, 1902.
Adler: Dissert. Zürich, 1902.
Behn: W. A. **66**, 236, 1898; D. A. **1**, 257, 1900.
Tilden: Proc. R. Soc. **66**, 244, 1900.
H. F. Weber: Pogg. Ann. **154**, 367, 1875.
Lindner: Diss. Erlangen, 1903.
Kunz: D. A. **14**, 309, 1904.
De Heen: Bull. Acad. R. belg. **5**, 757, 1883.
Batelli: Atti R. Ist. Venet. (3) **3**, 35, 1886.

Hess: W. A. **35**, 410, 1888.
Bogojawlenski: Schrift d. naturf. Ges. Univ. Jurjeff **13**, 1904 (russ.).

Wärmekapazität der Flüssigkeiten.

Regnault: Mém. de l'Acad. **26**, 270, 1862.
Hirn: Ann. chim. et phys. (4) **10**, 32, 1867.
De Heen: Bull. Ac. R. de Belg. (3) **15**, 522, 1888; Beibl. **12**, 650, 1888.
Reis, W. A. **13**, 447, 1881.
Schiff: Lieb. Ann. **234**, 300, 1886; Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 376, 1887.
Schüller: Pogg. Ann., Ergbd. **5**, 116, 192, 1871.
Griffiths: Phil. Mag. (5) **39**, 47, 1895.
Kurbatow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, chem. Teil, S. 766, 1902; **35**, chem. Teil, S. 119, 1903.
Bartoli: Rendic. R. Inst. Lombard. (2) **28**, 1895; Nuovo Cim. (4) **2**, 347, 1895.
Winkelmann: Pogg. Ann. **159**, 163, 1876.
Bartoli e Stracciati: Nuovo Cim. (4) **1**, 291, 1895.
Naccari: Mem. d. R. Acad. di Torino **23**, 594.
Petterson u. Hedelius: Journ. f. prakt. Chem. Neue Folge, **24**, 135, 1881.
Milthaler: W. A. **36**, 897, 1889.
Barnes u. Cooke: Phys. Rev. **16**, 65, 1903; Rep. Brit. Assoc. Belfast (1902), S. 530, 1903.
Brunner: Compt. rend. **120**, 912, 1895.
Alt: D. A. **13**, 1010, 1904.
Dewar: Proc. R. Soc. **68**, 361, 1901.
Regnault (Legierungen): Ann. chim. et phys. (3) **1**, 129, 1841; Pogg. Ann. **53**, 60, 85, 243, 1841.
Schüz: W. A. **46**, 177, 1892.
Aubel: Phys. Zeitschr. **1**, 452, 1900.
Laborde: Journ. de phys. (3) **5**, 547, 1896; Compt. rend. **123**, 227, 1896.
N. N. Beketow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **11**, chem. Teil. S. 2, 1879; Chem. Ber. **12**, 686, 1879.
Bussy et Buignet: Ann. chim. et phys. (4) **4**, 5, 1865.
Dupré and Page: Phil. Mag. (4) **38**, 1869; Pogg. Ann., Ergb. **5**, 221, 1871.
Lecher: Wien. Ber. **76**, 1, 1877.
Pagliani: Nuovo Cim. (3) **12**, 229, 1883.
Zettermann: Journ. de phys. **10**, 312, 1881.

Wärmekapazität der Lösungen.

Schüller: Pogg. Ann. **136**, 70, 1869.
J. Thomsen: Pogg. Ann. **142**, 337, 1871.
Marignac: Ann. chim. et phys. (4) **22**, 385, 1871; (5) **8**, 410, 1876.
Winkelmann: Pogg. Ann. **149**, 1, 1873.
Wrewski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 164, 1899.
Biron: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 171, 1899.
Mathias: Journ. de phys. (2) **8**, 204, 1889; Compt. rend. **107**, 524, 1888.
Magie: Phys. Rev. **9**, 65, 1899; **13**, 91, 1901; **14**, 193, 1902; **17**, 105, 1903; Phys. Zeitschr. **1**, 233, 1900; **3**, 21, 1901; **4**, 156, 1902.
Puschl: Wien. Ber. **109**, 981, 1901.
Helmreich: Diss. Erlangen, 1903.
Kalikinski: J. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 6, 1893; **35**, 1215, 1903.
Tammann: Zeitschr. f. phys. Chemie **18**, 625, 1885.
D. Konovalow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **25**, chem. Teil. S. 216, 1893.

Tammann: Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 625, 1895.
Berthelot: Ann. chim. et phys. (5) **4**, 43, 1875.

Zu § 11.

Cl. Maxwell: Nature (engl.) **11**, 357, 1875; **16**, 242, 1877; Scientific papers **2**, 418.
Boltzmann: Pogg. Ann. **160**, 175, 1877.

Zu § 12.

Crawford: s. Gehlers Phys. Wörterb. **10**, 1. Abt., S. 683, 1841.
Lavoisier et Laplace: Oeuvres de Lavoisier, 2.
Clément et Desormes: Journ. de physique (de la Metterie) 39.
Gay-Lussac: Ann. chim. et phys. **81**, 98, 1812.
Delaroche et Bérard: Ann. chim. et phys. **85**, 72, 1813.
Haycraft: Gilb. Ann. **76**, 1824; Edinb. Phil. Trans. **10**, 1824—1826.
Delarive et Marcet: Pogg. Ann. **10**, 363, 1827; **16**, 340, 1829; **52**, 126, 1841; Ann. chim. et phys. (2) **75**, 1840.
Suermann: Pogg. Ann. **41**, 474, 1837.
Joule: Phil. Trans. 1852, S. 65.
Regnault: Mém. de l'Acad. **26**, 58, 1862.
E. Wiedemann: Pogg. Ann. **157**, 1, 1876; W. A. **2**, 213, 1877.
Witkowski: Journ. de phys. (3) **5**, 123, 1896; Phil. Mag. (5) **42**, 1, 1896.
Tumlirz: Wien. Ber. **108**, 1395, 1900.
Lussana: Nuovo Cim. (3) **36**, 5, 70, 130, 1894; (4) **2**, 327, 1895; **3**, 92, 1896; **6**, 81, 1897; **7**, 61, 365, 1898.
Le Chatelier: Compt. rend. **104**, 1780, 1887; Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 456, 1887.

Zu § 13.

Regnault s. § 12.
E. Wiedemann s. § 12.
Joly: Proc. R. Soc. **41**, 352, 1886; **47**, 218, 1889; **55**, 390, 1894; Phil. Trans. **182** A, 73, 1892; **185**, 943, 1894; Chem. News **58**, 271, 1888.
Amagat: Compt. rend. **121**, 863, 1895; **122**, 120, 1896; Journ. de phys. (3) **5**, 114, 1896.
Witkowski s. § 12.
Linde: Münch. Ber. 1897, S. 485.
Mallard et Le Chatelier: Compt. rend. **93**, 962, 1014, 1076, 1881.
Vieille: Compt. rend. **96**, 1358, 1883.
Berthelot et Vieille: Compt. rend. **98**, 545, 601, 770, 852, 1884.

Zu § 14.

Clément et Desormes: Journ. de phys. (de la Metterie) **89**, 321, 428, 1819.
Maneuvrier (Geschichte der Methode von Clément et Desormes): Journ. de phys. (3) **4**, 341, 1895.
H. Hertz s. Wüllner: Lehrb. d. Experimentalphysik **2**, 541, 1896 (5. Aufl.).
Swyngedauw: Journ. de phys. (3) **6**, 129, 1897.
Gay-Lussac u. Welter: Ann. chim. et phys. (1) **20**, 1822.
Weißbach: Zivilingenieur, Neue Folge **5**, 46, 1859.
Hirn: Théorie mécanique de la chaleur **1**, 103, Paris 1875 (3. Aufl.).
Masson: Ann. chim. et phys. (3) **53**, 1858.
Assmann: Pogg. Ann. **85**, 1, 1852.
Dreser s. Lehrb. der Experim.-Physik von Kuelp, S. 4.
Cazin: Ann. chim. et phys. (3) **67**, 1862; (4) **20**, 1869.
Kohlrausch: Pogg. Ann. **136**, 618, 1869.

Röntgen: Pogg. Ann. **141**, 552, 1870; **148**, 580, 1873.
Paquet: Journ. de phys. (2) **4**, 30, 1885.
P. A. Müller: W. A. **18**, 94, 1883.
Lummer u. Pringsheim: W. A. **64**, 555, 1898.
Makower: Phil. Mag. (6) **5**, 226, 1903.
Jamin et Richard: Compt. rend. **71**, 336, 1870.
Kundt: Pogg. Ann. **127**, 487, 1865; **135**, 347, 1868.
Kundt u. Warburg: Pogg. Ann. **157**, 353, 1876.
Strecker: W. A. **13**, 20, 1881; **17**, 85, 1882.
Kaïser: W. A. **2**, 218, 1877.
Wüllner: W. A. **4**, 321, 1878.
Capstick: Proc. Roy. Soc. **57**, 322, 1895: Phil. Trans. **185**, A 1, 1894; **186**, A 567, 1895; Chem. News **68**, 39, 1893.
Kalaehne: D. A. **11**, 225, 1903.
Witkowski: Bull. intern. de Cracovie 1899, p. 138.
Stevens: Verh. d. deutsch. phys. Ges. **3**, 56, 1901; D. A. **7**, 285, 1902.
Valentiner, Münch. Sitzungsber. 1903, S. 691; D. A. **15**. 74, 1904.
Maneuvrier (Neue Methode): Compt. rend. **120**, 1398, 1895; Ann. chim. et phys. (7) **6**, 321, 1895; Instr. **16**, 91, 1896.
Maneuvrier et Fournier: Compt. rend. **123**, 228, 1896; **124**, 183, 1897.
Maneuvrier (Übersicht der Methoden): Journ. de phys. (3) **4**, 445, 1895.
Battelli: Rapp. prés. au Congrès internat. de physique **1**, 682, Paris 1900.

Zu § 15.

Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. **10**, 395, 1819.
Regnault: Ann. chim. et phys. (2) **73**, 5, 1840; (3) **1**, 129, 1841; **9**, 322, 1843; Pogg. Ann. **51**, 44, 213, 1840; **53**, 60, 243, 1841; **62**, 50, 1844.
Richards: Chem. News **65**, 97.
Behn: W. A. **66**, 236, 1898; D. A. **1**, 257, 1900.
Bontschew: Dissert. Zürich, 1900; Beibl. **25**, 178, 1901.
Violle: Compt. rend. **89**, 702, 1879.
Bunsen: Pogg. Ann. **141**, 1, 1870.
Schüz: W. A. **46**, 177, 1892.
Kopp: Lieb. Ann. Suppl. **3**, 1, 290, 307, 1864 bis 1865.
Lorenz: W. A. **13**, 422, 1881.
Winkelmann: Pogg. Ann. **159**, 152, 1876.
H. F. Weber: Pogg. Ann. **154**, 367, 1875.
Le Chatelier: Compt. rend. **116**, 1051, 1893.
Moissan et Gautier: Ann. chim. et phys. (7) **7**, 568, 1896.
Clausius: Pogg. Ann. **116**, 100, 1862.
Richarz: W. A. **48**, 708, 1893; **67**, 704, 1899; Verh. deutsch. phys. Ges. **1**, 47, 1899; Naturwiss. Rundschau **9**, 221, 237, 1894; Festschr. d. phil. Fakultät zu Greifswald (zu Ehren von H. Limpricht) 1900.
Streintz: D. A. **8**, 847, 1902.
Stef. Meyer: Wien. Ber. **109**, 405, 1901; D. A. **2**, 135, 1900.
Boltzmann: Wien. Ber. **63**, 731, 1871.
F. E. Neumann: Pogg. Ann. **23**, 32, 1831.
Pape: Pogg. Ann. **120**, 337, 579, 1863; **122**, 408, 1864; **123**, 277, 1864.
Joule: Phil. Mag. (3) **25**, 334, 1844.
Woestyn: Ann. chim. et phys. (3) **23**, 295, 1848; Pogg. Ann. **76**, 129, 1849.
Van Aubel: Journ. de phys. (3) **10**, 36, 1901.
Winkelmann (Gesetz von Joule u. Kopp): W. A. **49**, 401, 1893.
Garnier: Compt. rend. **35**, 278, 1852.

Reis: W. A. **13**, 447, 1881.
Schiff: Lieb. Ann. **234**, 300, 1886.
A. Nadeshdin: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **16**, 222, 1884.
Mache: Wien. Ber. **110**, 176, 1901.
Berthelot: Compt. rend. **124**, 119, 1897.
Sohncke: Münch. Ber. **27**, 337, 1897.
Naumann: Lieb. Ann. **162**, 1872.
Boltzmann: Compt. rend. **127**, 1009, 1898.
Staigmüller: W. A. **65**, 655, 670, 1899.
Puschl, Wien. Ber. **112**, 1230, 1903.
E. Wiedemann: W. A. **2**, 195, 1877.
Boynton: Phys. Rev. **12**, 353, 1901.
Jeans: Phil. Mag. (6) **2**, 638, 1901.

Fünftes Kapitel.

Übergang verschiedener Formen von Energie in Wärmeenergie. Thermochemische Erscheinungen.

§ 1. **Wärmequellen.** Wärme, als eine Art der Energie, kann nur durch Umwandlung aus dem Vorrat einer bereits vorhandenen anderen Art von Energie entstehen, wobei die sich bildende Wärme q quantitativ der verschwundenen anderen Art von Energie e äquivalent sein mufs. Mifst man q und e durch äquivalente Einheiten, d. h durch solche, welche beim Verbrauche gleiche Arbeitsmengen ergeben so erhält man die einfache Gleichung $q = e$. Die verschiedenen Arten von Energie, aus denen die Wärmeenergie entsteht, bilden die sogen. Wärmequellen. In Betreff dieser Wärmequellen hat sich eine nicht ganz richtige Terminologie ausgebildet, insofern als bisweilen diejenigen Erscheinungen als „Wärmequellen“ bezeichnet werden, welche den Übergang der Energie e in die Wärmeenergie q bedingen oder eine Begleiterscheinung desselben sind. So z. B. werden beständig Stofs und Reibung zu den Wärmequellen gerechnet, obgleich es sich hier um den Übergang der kinetischen Energie der Bewegung ganzer Körper in Wärmeenergie handelt, welcher beim Stofs und bei der Reibung vor sich geht; als Wärmequelle dient hier die Energie der Bewegung der Körper. Ebenso ist es nicht genau, „das Verbrennen eines Körpers“, „chemische Reaktionen“ als Wärmequellen zu bezeichnen; die wahre Wärmequelle ist hier die potentielle chemische Energie verschiedenartiger Körper. Die Kompression der Körper, und zwar sowohl die künstlich bewirkte, z. B. beim pneumatischen Feuerzeuge, als auch diejenige, welche infolge der

gegenseitigen Anziehung der Teilchen der Körper (Himmelskörper) von selbst entsteht, darf ebenfalls nicht zu den Wärmequellen gerechnet werden. Im ersten Falle bildet die Wärmequelle die Bewegung des komprimierenden Kolbens oder, wenn man weiter zurückgreift, die Energie, durch welche der Kolben in Bewegung gesetzt wird; im zweiten Falle haben wir es mit der potentiellen Energie der sich anziehenden Massen zu thun, welche zunächst in die Energie der Bewegung der Teilchen übergeht.

Mehrere Fälle, in denen Wärme aus anderen Arten der Energie entsteht, haben wir bereits betrachtet und werden wir noch in den Teilen dieses Werkes besprechen, welche von jenen Arten der Energie handeln. In diesem Kapitel geben wir eine Übersicht der verschiedenen Fälle, in denen Wärmeenergie entsteht, wobei wir noch einiges zu dem schon früher Besprochenen hinzufügen; auf den früher noch nicht betrachteten Fall des Übergangs der chemischen Energie in Wärmeenergie, d. h. auf die sogen. thermochemischen Erscheinungen, wollen wir hier näher eingehen.

Wir setzen die Begriffe der Äquivalenz der Wärme und der Arbeit, des mechanischen Äquivalents E der Wärme und des thermischen Äquivalents der Arbeit $A = 1 : E$ als bekannt voraus. Diese Begriffe haben wir in Bd. I erklärt und in den vorhergehenden Kapiteln dieses Bandes mehrfach angewandt. Die Bestimmungsmethoden der Gröfse E werden wir weiter unten besprechen.

Bei der Besprechung der Fälle des Übergangs der Energie aus einer Form in eine andere lassen wir in diesem, wie auch im folgenden Kapitel VI alles beiseite, was sich auf den sogen. zweiten Hauptsatz der Thermodynamik bezieht.

Wir lassen nun die Übersicht der Fälle, in denen verschiedene Arten der Energie in Wärmeenergie übergehen, folgen:

I. Die Bewegungsenergie der Körper. Wenn sich die Masse m mit der Geschwindigkeit v bewegt, so ist die Energie e der Bewegung gleich $\frac{1}{2} m v^2$; bewegen sich die Elemente dm der Masse m mit verschiedener Geschwindigkeit, so ist $e = \frac{1}{2} \int v^2 dm$, wo das Integral auf die ganze sich bewegende Masse ausgedehnt wird. Für den Fall der Drehung haben wir die Formel $e = \frac{1}{2} K \omega^2$, wo K das Trägheitsmoment des Körpers in Bezug auf die Drehungsachse, ω die Winkelgeschwindigkeit (Bd. I) bedeutet. Werden m und v in C. G. S.-Einheiten ausgedrückt, so erhält man e ausgedrückt in Erg; 10^7 Erg ist gleich 0,24 einer kleinen Kalorie. Für den Fall der fortschreitenden Bewegung eines Körpers ergiebt sich also

$$q = \frac{1}{2} m v^2 \,.\, 10^{-7} \,.\, 0{,}24 \text{ kl. Kal.} = \frac{12\, m\, v^2}{10^9} \text{ kl. Kal.} \quad . \quad . \quad (1)$$

Für den Fall eines sich drehenden Körpers

$$q = \tfrac{1}{2} K \omega^2 \,.\, 10^{-7} \,.\, 0{,}24 \text{ kl. Kal.} = \frac{12\, K \omega^2}{10^9} \text{ kl. Kal.} \quad . \quad . \quad (2)$$

Für den allgemeinen Fall der Bewegung eines Körpers

$$q = \frac{12 \int v^2\, d\, m}{10^9} \text{ kl. Kal.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Wenn nur ein Teil der Bewegungsenergie in Wärmeenergie übergeht, wobei die Geschwindigkeiten v_0 oder ω_0 in v oder ω übergehen, so berechnet sich q nach folgenden Formeln:

$$\left.\begin{aligned} q &= \frac{12\, m\,(v_0^2 - v^2)}{10^9} \text{ kl. Kal.} \\ q &= \frac{12\, K(\omega_0^2 - \omega^2)}{10^9} \text{ kl. Kal.} \\ q &= \frac{12 \int (v_0^2 - v^2)\, d\, m}{10^9} \text{ kl. Kal.} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

II. Strahlende Energie. Wenn die strahlende Energie des Äthers bei ihrer Ausbreitung zu dem Äther gelangt, welcher die Zwischenräume zwischen den Teilchen der Materie (gemäfs der von uns angenommenen Terminologie, Bd. II) erfüllt, so geht sie zum Teil, bisweilen aber auch ganz in Wärmeenergie über; in diesem Falle sagt man, dafs die strahlende Energie vom gegebenen Körper absorbiert sei. Diese Absorption kann in sehr geringer Entfernung von der Oberfläche des Körpers aufhören, sie kann aber auch auf der ganzen Durchgangsstrecke der Strahlen durch den Körper fortdauern. Im ersten Falle spricht man von der Absorption der strahlenden Energie an der Oberfläche, im zweiten Falle von der Absorption derselben im Inneren. Wie bei jeglicher Zufuhr von Wärmeenergie zu einem Körper, so wird auch in diesem Falle ein Teil der absorbierten Energie auf die innere, und im allgemeinsten Falle auch auf die äufsere Arbeit verwandt. Aufserdem geht auch vielleicht ein Teil der strahlenden Energie direkt in andere Arten der Energie, z. B. in chemische Energie über.

Welcher Bruchteil der strahlenden Energie vom Körper absorbiert wird, hängt von den speziellen Eigenschaften und zwar von dem sogen. Absorptionsvermögen desselben ab. Diese Frage ist in Bd. II besprochen worden. Es giebt keine Methoden, die eine direkte Messung der strahlenden Energie ermöglichen. Um diese messen zu können, mufs sie womöglich ganz in Wärmeenergie umgewandelt werden, welche letztere dann gemessen wird.

Ein interessantes Beispiel für die Umwandlung der strahlenden Energie in Wärmeenergie, von welcher an Ort und Stelle ein Teil auf Arbeit verwandt wird, ist das von Crookes im Jahre 1873 erfundene

Radiometer. Das Radiometer besteht gewöhnlich aus einem kugel- oder birnenförmigen Glasgefäfs (Fig. 88), aus dem die Luft möglichst ausgepumpt ist. Auf einer vertikalen Spitze im Apparat ruht ein Glashütchen, an welchem vier auf einer Seite mit Rufs geschwärzte Plättchen aus Glimmer oder Aluminium vertikal angebracht sind. Setzt man diesen Apparat den Sonnenstrahlen oder einer anderen Quelle strahlender Energie aus, so gerät der bewegliche Teil in rasche Drehung, wobei die ungeschwärzten Seiten der Plättchen vorangehen. Auf eine Übersicht der umfangreichen Litteratur, die sich fast ausschliefslich auf die Zeit von 1874 bis 1879 bezieht, ist weiter unten hingewiesen.

Die Drehung der Flügel des Radiometers hat man durch verschiedene Hypothesen zu erklären versucht. So meinte Reynolds, dafs auf der geschwärzten Seite eine Verdunstung von Spuren von Flüssigkeit (Wasser, Quecksilber) erfolgt, und dafs die Bewegung durch die Spannung der sich bildenden Dämpfe verursacht werde. Zöllner nahm an, dafs das Glas bezw. Aluminium oder der Rufs selbst unter der Einwirkung der auf diese fallenden Strahlen verdunste. Einige Forscher setzten voraus, dafs im Radiometer elektrische Erscheinungen eine Rolle spielen. Alle diese Hypothesen hat man fallen gelassen, da man gegenwärtig die Bewegung dem Einflufs der Spuren von Gas, das im Inneren des Radiometers zurückgeblieben ist, zuschreibt. Die geschwärzte Seite erwärmt sich stärker, als die glänzende; infolgedessen werden die Gasmoleküle von der ersteren mit gröfserer Geschwindigkeit abgestofsen, als von der letzteren. Sie erhalten gewissermafsen einen Stofs von der geschwärzten Seite, welche nach dem Gesetze der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung hierbei einen Druck erleidet, der sie zwingt rückwärts zu

Fig. 88.



weichen. Dafs die Kräfte, welche das Radiometer in Bewegung versetzten, thatsächlich innere sind, geht daraus hervor, dafs, wenn man das Radiometer schwimmen läfst, die Flügel sich nach der einen Seite, die Glashülle sich aber nach der entgegengesetzten Seite bewegt.

Donle (1899) hat die Gröfse des auf die Radiometerflügel wirkenden Druckes gemessen; er benutzte bifilare Aufhängung (Bd. I) und mafs die durch den Druck hervorgerufene Drehung. Er fand folgende Drucke für den Fall, dafs die Lichtquelle sich in 50 cm Entfernung befand: Hefnerlampe $7 . 10^{-5}$ bis $8 . 10^{-5}$ Dynen pro Quadratcentimeter. 6er Stearinkerze $10 . 10^{-5}$ bis $14 . 10^{-5}$ Dynen pro Quadratcentimeter. Argandbrenner $70 . 10^{-5}$ bis $80 . 10^{-5}$ Dynen pro Quadratcentimeter, Auerbrenner $40 . 10^{-5}$ bis $50 . 10^{-5}$ Dynen pro Quadratcentimeter. Der Gasdruck im Radiometergefäfs war jedenfalls weniger als 0,0027 mm. Bei höherem Gasdruck erwies sich der Strahlungsdruck als geringer. Zu quantitativ ähnlichen Resultaten gelangte auch Riecke.

III. Energie des elektrischen Stromes. Der Übergang der Energie des elektrischen Stromes in Wärmeenergie wird in Bd. IV besprochen werden. Der Vollständigkeit wegen geben wir hier die Formel:

$$q = 0{,}24\, i^2 r t = 0{,}24\, i e t = 0{,}24\, \frac{e^2}{r}\, t \text{ kl. Kal.} \quad \ldots \quad (5)$$

hier bedeutet i die Stromstärke, ausgedrückt in Ampère, r den Widerstand des Leiters, in dem die Wärmemenge q entsteht, ausgedrückt in Ohm, e die elektromotorische Kraft, die auf diesen Leiter einwirkt oder die Differenz der Potentiale an seinen Enden, ausgedrückt in Volt, und schliefslich t die Zeit (in Sekunden), in welcher der Strom durch den Leiter geht.

IV. Potentielle Energie der Körper, die sich nach dem Gravitationsgesetze anziehen. Die in der Entfernung S voneinander befindlichen Massen m und m' ziehen sich an mit der Kraft

$$f = C\, \frac{m\, m'}{\varrho^2} \text{ Dyn} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

wo $C = 1 : 14\,900\,000$, wenn m und m' in Grammen, ϱ aber in Centimetern ausgedrückt werden (Bd. I). Das Potential W derselben aufeinander (Bd. I) ist gleich

$$W = C\, \frac{m\, m'}{\varrho} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Wenn die Entfernung von ϱ_0 bis ϱ und dementsprechend das Potential von W_0 bis W abnimmt, so ist die verbrauchte Energie e, welche der geleisteten Arbeit r entspricht, gleich

$$e = r = W - W_0 = C \left(\frac{m\, m'}{\varrho} - \frac{m\, m'}{\varrho_0} \right) \quad \ldots \quad (8)$$

In dem speziellen Falle, wenn zwei getrennte Massen m und m' gegeben sind, geht die potentielle Energie anfänglich in die Energie der Bewegung dieser Massen über, und beim Fehlen eines Mediums, welches Widerstand leistet, verwandelt sie sich erst beim Zusammenstofs der Körper in Wärmeenergie. Wenn zwei homogene Kugeln (oder zwei Kugeln, deren Dichten Funktionen der Entfernung der Punkte von ihren Zentren sind) mit den Radien R_1 und R_2 gegeben sind, und wenn die Zentren der Kugeln sich in dem Abstande ϱ voneinander befinden, so ist die Wärmemenge q, die bei der Berührung dieser Kugeln infolge gegenseitiger Anziehung entstehen kann, gleich

$$\left.\begin{aligned} q &= C\left(\frac{m\,m'}{R_1+R_2} - \frac{m\,m'}{\varrho}\right) \text{Erg} \\ &= \frac{0{,}24\,C\,m\,m'}{10^7}\left(\frac{1}{R_1+R_2} - \frac{1}{\varrho}\right) \text{kl. Kal.} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \quad (9)$$

Als Potential eines Systems auf sich selbst haben wir die Gröfse

$$W = \tfrac{1}{2}\,C \sum\sum \frac{m\,m'}{s} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

bezeichnet, wo das Zeichen $\Sigma\Sigma$ bedeutet, dafs jedes Teilchen des Systems mit allen übrigen Teilchen kombiniert werden mufs. Geht das System aus seiner Anfangslage in eine neue über, und ändert sich dabei sein Potential auf sich selbst von W_0 bis W, so leisten die gegenseitigen Gravitationskräfte der Teilchen die Arbeit $W - W_0$. Wenn das System aus einzelnen, zerstreuten, beständig zusammenstofsenden Teilchen oder sogar Molekülen besteht, und demgemäfs seiner Struktur nach Gasen oder Dämpfen ähnlich ist, so liefse sich annehmen, dafs die ganze Arbeit $W - W_0$ als Resultat die Wärme q ergeben müfste, so dafs

$$q = (W - W_0)\,\text{Erg} = \frac{24\,(W - W_0)}{10^9}\,\text{kl. Kal.} \quad . \; . \quad (11)$$

Wenn W_m den Maximalwert des Potentials eines Systems auf sich selbst bedeutet, so ist der Vorrat e der potentiellen Energie im Systeme überhaupt gleich

$$e = W_m - W \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Dieser Ausdruck wird gleich Null, wenn $W = W_m$ ist, d. h. wenn das System den höchsten Grad der möglichen Verdichtung erreicht hat. Bei anfänglich unendlich grofser Zerstreuung des Systems erhalten wir $W_0 = 0$, so dafs die ganze Wärme, welche bei der Bildung des Systems aus dem unendlich zerstreuten Zustande entsteht, gleich ist

$$q = W_m\,\text{Erg} = \frac{24\,W_m}{10^9}\,\text{kl. Kal.} \quad . \; . \; . \; . \quad (13)$$

wobei die auf Kosten anderer Arten der Energie, wie z. B. der chemischen, entstandene Wärme nicht in Betracht gezogen ist.

Für eine **homogene Kugel** haben wir (Bd. I) die Formel $W = \frac{16}{15} C\pi^2 k^2 R^5$ entwickelt. Führen wir die Masse $M = \frac{4}{3}\pi k R^3$ ein, so erhalten wir

$$W = \frac{3\,C M^2}{5\,R} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Aus der Formel (13) erhalten wir die Wärme, welche bei der Bildung einer homogenen Kugel aus dem Zustande unendlicher Zerstreuung entsteht:

$$q = \frac{72\,C M^2}{5 \,.\, 10^9 R} \text{ kl. Kal.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

wo die Masse M der Kugel in Grammen und der Radius R in Centimetern ausgedrückt werden müssen; $C = 1 : 14\,900\,000$.

Wenn die Kugel von dem Radius R sich verdichtet und wir den neuen Radius mit R' bezeichnen, so wird bei dieser Verdichtung eine Wärmemenge frei werden, die gleich ist

$$q = \frac{72\,C M^2}{5 \,.\, 10^9}\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R}\right) \text{ kl. Kal.} \quad \ldots\ldots \quad (16)$$

Verringert sich der Radius um $\frac{1}{n}$ seiner Länge, d. h. wenn $R' = \frac{n-1}{n} R$, so ist

$$q = \frac{72\,C M^2}{5 . 10^9 (n-1) R} \text{ kl. Kal.} \quad \ldots\ldots \quad (17)$$

Substituiert man den Zahlenwert für C und drückt q in grofsen Kalorien aus, so erhält man

$$q = \frac{0{,}967\, M^2}{10^{18} (n-1) R} \text{ grofse Kal.} \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Hauptquelle der Sonnenwärme eben darin zu suchen ist, dafs sich die Masse der Sonne dauernd verdichtet. Nach der Formel (18) läfst sich angenähert berechnen, wie viel Wärme frei werden mufs, wenn sich der Sonnenradius, z. B. um 0,0001 seiner Gröfse verringert; n ist dann $= 10\,000$. Setzt man statt M die Masse der Sonne in Grammen und statt R den Radius der Sonne in Centimetern ein, so erhalten wir eine Wärmemenge, welche eine der Masse der Sonne gleiche Wassermasse um 2860^0 erwärmen könnte. Diese Wärmemenge würde bei der Wärmestrahlung, welche die Sonne gegenwärtig besitzt, ungefähr auf 2290 Jahre ausreichen.

V. Energie der elektrischen Ladung. Die Frage bezüglich des Übergangs der elektrischen Ladung in Wärmeenergie werden wir in Bd. IV besprechen. Der Vollständigkeit wegen führen wir hier den Ausdruck für die Wärmemenge q an, welche bei der Entladung

frei wird, falls die elektrische Energie der Ladung vollständig in Wärme übergeht:

$$q = 0{,}12\, VE = 0{,}12\, \frac{E^2}{c} = 0{,}12\, c\, V^2 \text{ kl. Kal.} \quad . \quad . \quad (19)$$

wo V das Potential in Volt, bis zu welchem der Leiter geladen ist, c seine Kapazität in Farad und E seine Ladung in Coulomb bedeutet.

VI. Chemische Energie. Den Übergang dieser Energie in Wärmeenergie werden wir in den folgenden Paragraphen dieses Kapitels betrachten.

VII. Molekulare Energie. Es läfst sich eine ganze Reihe von Fällen angeben, in denen Wärme entsteht auf Kosten potentieller Energie der Moleküle und die sich nicht ohne weiteres unter die oben betrachteten einreihen lassen. Wir wollen einige dieser Fälle hier anführen.

1. Wenn ein gasförmiger Körper zuerst in den Zustand eines gesättigten Dampfes übergeht und dann flüssig wird, oder wenn ein flüssiger Körper erstarrt, wird die latente Verdampfungs- oder die latente Schmelzwärme frei. Wir werden diese Erscheinung weiter unten ausführlich besprechen.

2. Wenn die Oberfläche einer gegebenen Flüssigkeitsmasse sich verkleinert, so wird von den die Oberflächenspannung bedingenden Molekularkräften eine Arbeit geleistet, wobei ein Teil der molekularen Oberflächenenergie (Bd. I) in Wärme übergeht. Wir werden die Theorie dieser Erscheinung weiter unten entwickeln und zeigen, dafs z. B. bei der Verkleinerung der Oberfläche einer Wassermasse um 1 qcm etwa 10^{-6} kleine Kalorien frei werden.

3. Die Änderung des Volumens oder der Länge fester Körper unter dem Einflufs äufserer Kräfte kann ebenfalls von dem Übergange potentieller Molekularenergie in Wärme begleitet sein.

4. Ein merkwürdiger Fall von Wärmeentwickelung wird beobachtet, wenn ein trockenes Pulver mit einer Flüssigkeit benetzt wird. Im Bd. I hatten wir diese Erscheinung kurz erwähnt. Sie wurde von Pouillet (1822) entdeckt und später von zahlreichen Forschern bis in die neueste Zeit untersucht, ohne dafs doch die eigentliche Ursache dieser Wärmeentwicklung völlig klargestellt wäre. Unter diesen Forschern erwähnen wir Jungk (1865), Meifsner, Cantoni (1866), Lagergren (1899), Wiedemann und Lüdeking (1885), Martini (1896 bis 1903), Bellati (1900), Linebarger (1901), Parks (1902) u. a. Die Ursache der Wärmeentwicklung soll nach einigen Forschern eine durch Molekularkräfte erzeugte Kompression der Flüssigkeit sein. Martini glaubt, dafs an den Oberflächen der Körner eine Flüssigkeitsschicht fest werde und dafs die latente Schmelzwärme hierbei frei werde. Parks fand, dafs, wenn Kieselsäure, Sand

oder Glaspulver mit Wasser bei etwa 7° benetzt wird, eine Wärmemenge sich entwickelt, welche proportional der Gesamtoberfläche aller Pulverkörner ist und im Mittel 0,001 05 kleine Kalorien auf 1 qcm Oberfläche beträgt. Neuere Untersuchungen von Bellati und Fenazzi widersprechen der Hypothese von Martini, so dafs man die ganze Frage vorläufig noch als eine offene betrachten mufs. Wir begnügen uns mit einer ausführlichen Litteraturangabe.

VIII. Intraatome (?) Energie. Radiumpräparate besitzen die merkwürdige Eigenschaft, ununterbrochen Wärme zu entwickeln, infolgedessen ihre Eigentemperatur stets höher ist, als die Temperatur der Umgebung. Nach den Messungen von P. Curie und A. Laborde (1903) giebt 1 *g* reines Radiumchlorid in einer Stunde etwa 100 kleine Kalorien ab. Man nimmt an, dafs diese Wärme auf Kosten einer intraatomen Energie entsteht, indem das chemisch einfache Atom in Wirklichkeit einen zusammengesetzten Bau und dementsprechend einen Vorrat von „intraatomer“ Energie besitzt.

§ 2. Grundlagen der Thermochemie. Die Gesamtheit zweier oder mehrerer chemisch verschiedenartiger Substanzen, welche mit einander in chemische Reaktion treten können, und in solchen Mengen genommen sind, in welchen sie sich an der Reaktion beteiligen, besitzt einen gewissen Vorrat von potentieller chemischer Energie, welche durch die während dieser Reaktion frei werdende Wärmemenge q gemessen werden kann. Mit der Untersuchung der Wärmeerscheinungen, welche die chemischen Reaktionen begleiten, befafst sich die Thermochemie. Sie bildet einen Teil der Chemie und ist in den Lehrbüchern der Chemie, sowie in speziellen Abhandlungen genauer dargelegt. Die allgemeinen Grundlagen, die Methoden, deren sie sich bedient, und einzelne von den gewonnenen Resultaten sind indes auch für die Physik von grofsem Interesse, weshalb wir dieselben, wenn auch nur in Kürze, einer Betrachtung unterziehen wollen.

Die Thermochemie ist von grofser Bedeutung für die Technik, welche die erforderlichen Vorräte von Energie durch Verbrennung verschiedener Heizmaterialien gewinnt, und für die Physiologie, welche verschiedene im tierischen Körper als Resultat bestimmter chemischer Reaktionen auftretende Wärmeerscheinungen betrachtet.

Die Lösungsvorgänge, welche auf der Grenze der chemischen und physikalischen Erscheinungen stehen, werden auch von Abgabe oder Absorption von Wärme begleitet; sie sind mit vielen chemischen Reaktionen eng verknüpft und werden daher auch in Abhandlungen über Thermochemie betrachtet. Wir wollen indes hier nicht näher auf die Besprechung der Lösungserscheinungen eingehen, da wir diese in den Kapiteln dieses Bandes, welche überhaupt von dem Übergang der Körper aus einem Zustande in den andern handeln, betrachten werden.

Zunächst wollen wir zeigen, in welcher Weise die Resultate thermochemischer Untersuchungen in der Form von Gleichungen dargestellt werden. Man schreibt links die chemischen Formeln der Substanzen vor Eintritt der Reaktion, rechts die Formeln der als Resultat der Reaktion entstandenen Substanzen plus derjenigen Wärmemenge q, welche während der Reaktion frei wurde: z. B.:

$$C + O_2 = CO_2 + q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20, a)$$

Bisweilen werden die Formeln in Klammern gesetzt:

$$(C) + (O_2) = (CO_2) + q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20, b)$$

Falls über den Gang der Reaktion kein Zweifel besteht, schreibt man die Formeln der in Reaktion tretenden Substanzen in Klammern nebeneinander, durch Kommata getrennt, z. B.:

$$(HCl, NaHO) = q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20, c)$$

Bei der Benutzung der in Zahlenwerten ausgedrückten Resultate thermochemischer Untersuchungen ist zu beachten, in welchen Einheiten die Wärme q gegeben **und auf welche Mengen** der reagierenden Substanzen sie bezogen ist. Die Wärmemenge q wird in kleinen oder grofsen Kalorien ausgedrückt; Ostwald drückt q in einer besonderen Einheit aus, die er mit K bezeichnet und die einer zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0° bis 100° erforderlichen Wärmemenge gleich ist. Angenähert ist $K = 100$ kl. Kal. $= 0{,}1$ grofse Kal.

Die Wärme q wird bezogen entweder auf eine bestimmte und stets gleiche Gewichtsmenge einer der in Reaktion tretenden Substanzen, oder auf ein Gramm-Molekül aller dieser Substanzen, d. h. auf μ Gramm jeder derselben, wo μ ihr Molekulargewicht bedeutet. So kann man Wärmeerscheinungen, welche die Oxydation oder das Verbrennen der Körper begleiten, charakterisieren, indem man diejenige Wärmemenge q angiebt, welche bei der Oxydation einer Gewichtseinheit des Körpers oder beim Verbrauche einer Gewichtseinheit Sauerstoff, oder bei der Oxydation von μ Gramm Substanz, wo μ das Molekulargewicht der letzteren bedeutet, frei wird. So z. B. beträgt nach einigen Lehrbüchern die Verbrennungswärme des Aethylens (C_2H_4) 11,88 grofse Kal., nach anderen 333,3 grofse Kal. Erstere Zahl bezieht sich auf 1 g Äthylen, die zweite auf 28 g, da das Molekulargewicht μ des Äthylens gleich 28 ist.

In den Tabellen von Landolt und Börnstein sind die Verbrennungswärmen in grofsen Kalorien, bezogen auf 1 kg Substanz, angeführt. In den Tabellen von W. F. Luginin sind die Zahlen in kleinen Kalorien, bezogen auf 1 Gramm, und in grofsen Kalorien, bezogen auf 1 Gramm-Molekül (μ Gramm) der Substanz, gegeben. In den Lehrbüchern der Chemie (Ostwald, Nernst u. a.) ist q fast immer auf ein Gramm-Molekül bezogen; das nämliche gilt auch, wenn das

Resultat einer thermochemischen Reaktion in der Form einer Gleichung, s. (20, a, b, c) geschrieben wird; so bezeichnen C und O_2 in (20, a) 12 g Kohlenstoff und 32 g Sauerstoff; in (20, c) bedeuten HCl und NaHO, dafs die Reaktion zwischen 36,4 g Chlorwasserstoff und 40 g Ätznatron stattfand.

Diejenige Wärmemenge q, welche bei einer chemischen Reaktion zwischen Gramm-Molekülen der verschiedenen Substanzen frei wird, nennt man die Wärmetönung der betreffenden Reaktion.

Die Wärmetönung vieler Reaktionen hängt von der Menge des Wassers ab, in der die Substanzen gelöst sind. Es giebt einen wichtigen speziellen Fall, in dem diese Wassermenge so grofs ist, dafs die weitere Hinzufügung von Wasser auf die Wärmetönung der Reaktion nicht mehr von Einflufs ist. In diesem Falle werden zu den Formeln der Substanzen die Buchstaben Aq (aqua) hinzufügt. So z. B. bezeichnet die Gleichung

$$\mathrm{KHO\,Aq} + \mathrm{HCl\,Aq} = \mathrm{KCl\,Aq} + 13{,}7 \text{ grofse Kal.},$$

dafs bei der Mischung von 56 g KHO und 36,4 g HCl, welche beide in der Form von verdünnten Lösungen gegeben sind, 13,7 gr. Kal. frei werden; es ist überflüssig, auf der rechten Seite H_2O zu schreiben, da das sich bildende Wasser bei seiner Mischung mit dem grofsen Quantum (Aq) gar keine Wärmetönung hervorruft.

Die Wärmetönung der Reaktion hängt davon ab, ob sich die Substanzen in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustande befanden; Ostwald hat daher vorgeschlagen, die Formeln für Flüssigkeiten mit gewöhnlicher Schrift, für Gase mit liegender und für feste Körper mit fetter Schrift zu bezeichnen.

Eine chemische Reaktion kann unter Abgabe oder Absorption von Wärme erfolgen. Im ersten Falle wird sie als exothermische, im zweiten als endothermische Reaktion ($q < 0$) bezeichnet. Zu den endothermischen Reaktionen gehört z. B. die Bildung von CS_2:

$$\mathrm{C} + \mathrm{S_2} = \mathrm{CS_2} - 19 \text{ grofse Kal.},$$

d. h. es verbinden sich 12 g Kohlenstoff mit 64 g Schwefel, wobei 19 grofse Kal. absorbiert werden. Die Bildung von O_3 (Ozon), Cl_2O, HJ, N_2O, NO_2, AuJ u. a. erfolgt endothermisch.

Die Grundlage der Thermochemie bildet das Gesetz von Hess (1840), welches lautet: Die gesamte Wärmemenge, welche beim Übergang einer Gruppe A von Substanzen in die Gruppe B von Substanzen frei wird, ist unabhängig von der Art dieses Überganges, d. h. von der Art und der Anzahl der Zwischenreaktionen, vorausgesetzt, dafs der physikalische Zustand (im weiten Sinne des Wortes) der Gruppen A und B in allen Fällen des Überganges ein und derselbe ist. Es ist bemerkenswert, dafs dieses Gesetz, in welchem offenbar ein spezieller Fall des

Prinzips der Erhaltung der Energie zum Ausdruck gelangt, schon vor der Entdeckung dieses Prinzips gefunden und völlig genau formuliert wurde.

Die grofse Bedeutung des Hessschen Gesetzes besteht darin, dafs es die Möglichkeit gewährt, die Wärmetönung solcher Reaktionen zu berechnen, welche nicht direkt gemessen werden können. Wir geben hier einige Beispiele.

Bestimmung der bei Bildung von CO aus Kohle und Sauerstoff frei werdenden Wärme. Die Bildungswärme von CO_2 aus C und aus CO beträgt auf Grund direkter Beobachtung

$$C + 2O = CO_2 + 97$$
$$CO + O = CO_2 + 68$$

(wir werden weiterhin alle Wärmemengen in grofsen Kalorien ausdrücken). Nach dem Gesetze von Hess mufs die Bildungswärme von CO_2 aus C und O_2 gleich sein der Bildungswärme von CO aus C und O plus der Bildungswärme von CO_2 aus CO und O. Hieraus folgt, dafs

$$C + O = CO + 29.$$

Es ist gelungen, diese Zahl auch auf direkterem Wege zu bestimmen, wobei sich Werte ergaben, die dem berechneten sehr nahe kommen.

Wir bemerken, dafs sich die letzte Gleichung ergiebt, wenn man die beiden vorhergehenden voneinander subtrahiert. Das Hesssche Gesetz gestattet überhaupt mit thermochemischen Gleichungen dieselben Operationen wie mit gewöhnlichen Gleichungen vorzunehmen. Wir können sie addieren, subtrahieren und die Glieder von der einen auf die andere Seite bringen.

Wir geben noch ein interessantes Beispiel zur Bestimmung der Bildungswärme des Anhydrids SO_3. Verbrennt man ein Gemisch von PbO und S in Sauerstoff, so entsteht $PbSO_4$, wobei $q = 165{,}5$ frei wird. Es ist also

$$PbO + S + 3O = PbSO_4 + 165{,}5.$$

Löst man PbO in verdünnter H_2SO_4 auf, so erhält man

$$PbO + H_2SO_4Aq = PbSO_4 + Aq + 23{,}3.$$

Subtrahiert man diese Gleichung von der vorhergehenden, so ergiebt sich

$$S + 3O + Aq = H_2SO_4Aq + 142{,}2.$$

Schliefslich ergiebt sich bei der Lösung von SO_3 in Wasser

$$SO_3 + Aq = H_2SO_4Aq + 41{,}1.$$

Subtrahiert man diese Gleichung von der vorhergehenden, so erhält man

$$S + 3O = SO_3 + 101{,}1.$$

Auf diese Weise erhält man die Bildungswärme von SO_3 aus S und O_3.

Das Hesssche Gesetz gewährt die Möglichkeit, die Bildungswärme q organischer Substanzen zu berechnen, wenn ihre

Verbrennungswärme Q bekannt ist. Es sei Q' die Summe der Verbrennungswärmen der Bestandteile der Verbindung; in diesem Falle ist nach dem Hessschen Gesetz $Q' = q + Q$; hieraus folgt, dafs

$$q = Q' - Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Die Gröfse Q' läfst sich leicht berechnen, indem man für jedes Atom H, C und S der Verbindung folgende Wärmemengen annimmt:

H	C	S
33,75	94,3	71,1

So z. B. erhalten wir bei Verbrennung eines Gramm-Moleküls Äthylalkohol C_2H_6O, dessen Molekulargewicht 46 beträgt, die Zahl 340 als Verbrennungswärme eines Gramm-Moleküls; die Verbrennungswärme der Bestandteile dagegen beträgt

$$Q' = 94{,}3 \times 2 + 33{,}75 \times 6 = 391.$$

Hiernach ist die Bildungswärme eines Gramm-Moleküls Äthylalkohol $q = Q' - Q = 391 - 340 = 51$.

Bei dieser Berechnungsweise der Bildungswärme q erhält man bisweilen negative Werte, was darauf hindeutet, dafs die Bildung der betreffenden Substanz endothermisch erfolgt. Die Verbrennungswärme von CS_2, C_2H_4 ist z. B. gröfser, als die Summe der Verbrennungswärmen der Bestandteile.

Wir lassen hier noch ein Beispiel folgen, welches eine direkte experimentelle Bestätigung des Hessschen Gesetzes liefert. Gegeben sind 1 g-Mol. NH_3, 1 g-Mol. HCl und ein grofses Quantum Wasser; diese lassen sich in eine Lösung von 1 g-Mol. NH_4Cl in derselben Wassermenge umwandeln, und zwar auf zwei Wegen: 1. kann man die Gase NH_3 und HCl sich verbinden lassen, und den entstandenen festen Salmiak in Wasser auflösen; 2. kann man NH_3 und HCl einzeln in Wasser lösen und dann in der Lösung die Verbindung eintreten lassen. Die Wärmetönungen sind aus Nachstehendem ersichtlich:

Erster Weg:	Zweiter Weg:
$(NH_3, HCl) = 42{,}1$	$(NH_3, aq) = 8{,}4$
$(NH_4Cl, aq) = -\ 3{,}9$	$(HCl, aq) = 17{,}3$
$(NH_3, HCl, aq) = 38{,}2$	$(NH_3\,aq, HCl\,aq) = 12{,}3$
	$(NH_3, HCl, aq) = 38{,}0$

Es ergeben sich also in der That fast die nämlichen Werte.

Ist die Bildungswärme verschiedener Verbindungen bekannt, so läfst sich berechnen, wie viel Wärme bei einer bestimmten Reaktion frei wird oder absorbiert wird. Nehmen wir beispielsweise die Reaktion der Gewinnung von Mg durch Einwirkung von Na auf $MgCl_2$, welche nach der Gleichung

$$MgCl_2 + 2\,Na = 2\,NaCl + Mg$$

vor sich geht.

Die Wärmeentwicklung bei Bildung von $MgCl_2$ ist gleich 151,0: für NaCl beträgt sie 195,4: hieraus folgt, dafs bei der Entstehung von 2 NaCl + Mg aus 2 Na, 2 Cl und Mg mehr Wärme frei wird, als bei der Bildung von $MgCl_2$ und 2 Na, und zwar um den Betrag 195,4 × 2 — 151,0 = 239,8; diese Wärmemenge mufs bei der betrachteten Reaktion frei werden.

Die Wärmetönung, von der eine bestimmte chemische Reaktion begleitet wird und die man direkt experimentell beobachtet, kann im allgemeinen nicht als Mafs der bei der Reaktion verbrauchten potentiellen, chemischen Energie dienen. Die Reaktion selbst wird fast immer von einer Reihe physikalischer Erscheinungen begleitet, welche ebenfalls unter Abgabe oder Absorption von Wärme vor sich gehen. Einige von diesen Erscheinungen können berücksichtigt werden, so dafs die Einführung einer entsprechenden Korrektion zur Feststellung der Wärmetönung, welche lediglich der chemischen Erscheinung entspricht, ermöglicht wird. Es giebt aber auch Fälle, in denen sich keine Korrektion anbringen läfst und die auf experimentellem Wege gefundene Gröfse stellt dann das Gesamtresultat mehrerer Erscheinungen dar, die sich mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln einstweilen noch nicht voneinander trennen lassen. Wir wollen diejenigen Begleiterscheinungen chemischer Reaktionen, welche auf die beobachtete Wärmetönung von Einflufs sind, näher betrachten.

I. Wenn die Körper vor der Reaktion sich in festem Zustande befanden und man nach der Reaktion flüssige oder gasförmige Körper erhält, oder wenn, allgemein ausgedrückt, der Aggregatzustand der Körper vor und nach der Reaktion nicht der gleiche ist, so mufs der Übergang der Körper aus einen Zustand in den anderen von Wärmewirkungen begleitet werden, deren Zahlenwert sich sehr oft von dem der gesamten Wärmetönung nicht trennen läfst. Wir haben auf S. 288 gesehen, dafs

$$C + O = CO + 29 \quad \text{und} \quad CO + O = CO_2 + 68$$

ist. Bei der Vereinigung von C mit einem Atom O werden 29, bei dem Hinzutreten eines zweiten Atoms O dagegen 68 grofse Kal. frei. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die erste Zahl wegen des Übergangs von C aus dem festen in den gasförmigen Zustand kleiner als die zweite ist.

II. Die Wärmetönung q der Reaktion hängt von dem Zustande ab, in dem sich der Körper vor der Reaktion befand. Dieses gilt unter anderem auch von den allotropischen Modifikationen, falls solche existieren. So z. B. erhält man beim Verbrennen von Kohle:

Amorphe Kohle . . . . 97 (Favre u. Silbermann).
Graphit . . . . 94,8 (Berthelot).
Diamant . . . . 94,3 (Berthelot).

Die letztgenannte Zahl haben wir auch auf S. 289 zur Berechnung der Bildungswärme verschiedener Substanzen angenommen. Als Verbrennungswärme von Schwefel erhalten wir:

Für frisch geschmolzenen Schwefel 69,3
„ monoklinen Schwefel 71,7

III. Die Gröfse q hängt vom Aggregatzustande der Reaktionsprodukte ab. So z. B. werden bei der Verbindung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff 67,52 grofse Kal. frei, wenn man das Reaktionsprodukt H_2O als Flüssigkeit erhält. Erhält man als Resultat der Verbindung Wasserdämpfe, selbst bei derjenigen Temperatur, die früher das Wasser besafs, so mufs sich offenbar ein kleineres q ergeben.

IV. Die Reaktionen werden oft von einem Zerfall der Moleküle der in Reaktion tretenden Elemente begleitet. Die Wärmetönung dieses Zerfalls bleibt unbekannt. So z. B. ist die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff von dem Zerfall des Moleküls O_2 begleitet, und die Wärmetönung $q = 67{,}52$ ist das Resultat von zwei Reaktionen: $O_2 = O + O + x$ und $H_2 + O = H_2O + y$. Die Gröfse q ist gleich $67{,}52 = y + x$, wobei x wahrscheinlich eine negative Gröfse ist. Ebenso werden bei der Verbindung von 1 g Wasserstoff mit 35,4 g Chlor 22 grofse Kal. frei, wobei ein Zerfall der Moleküle H_2 und Cl_2 stattfindet. Gewöhnlich schreibt man $(H, Cl) = 22$; genauer müfste aber geschrieben werden

$$(H_2, Cl_2) - (H, H) - (Cl, Cl) = 22 \times 2 = 44.$$

V. Die äufsere Arbeit, sowohl die positive wie auch die negative, ist von Einflufs auf q, wenn sie die Reaktion begleitet. Erfolgt die Reaktion unter konstantem. äufserem Drucke (z. B. unter atmosphärischem) und bilden sich hierbei aus festen oder flüssigen Körpern Gase ($Zn + H_2SO_4$), so mufs die auf die Ausdehnung verwandte Wärme zu dem beobachteten q hinzuaddiert werden; bilden sich aber aus Gasen feste oder flüssige Körper, so mufs q kleiner ausfallen als der beobachtete Wert. So ergiebt sich z. B. bei der Reaktion $H_2 + O = H_2O$ der Wert $q = 68{,}4$, wenn man Wasser als Flüssigkeit erhält; die äufsere Arbeit ist 0,88 grofse Kal. äquivalent und daher ist der korrigierte Wert für $q = 68{,}4 - 0{,}88 = 67{,}52$ grofse Kal. Hiernach ist es klar, dafs die Wärmetönung q der Reaktion von dem äufseren Drucke abhängt und verschieden ist, je nachdem ob die Reaktion bei konstantem Volumen (q_v) oder bei konstantem Drucke (q_p) vor sich geht. Der Übergang von der einen Gröfse zur anderen ist übrigens nicht schwierig; der Unterschied zwischen denselben ist nicht grofs.

So z. B. erhält man bei der Verbrennung von Methan (CH_4)

$$q_v = 212{,}4, \quad q_p = 213{,}5.$$

VI. Es ist notwendig, an die beobachtete Gröfse q eine Korrektion anzubringen, wenn die Temperaturen t der in Reaktion tretenden Körper, und t_1 der Reaktionsprodukte nicht gleich sind.

VII. Die Wärmetönung q einer chemischen Reaktion ist eine Funktion derjenigen Temperatur t, bei welcher die Reaktion vor sich geht, d. h. der Temperatur, welche die in Reaktion tretenden Körper besitzen und welche die Reaktionsprodukte endgültig annehmen. Diese Funktion ist leicht zu finden. Es sei die Summe der Molekularwärmen der in Reaktion tretenden Substanzen A gleich $\Sigma \mu_i c_i$, die Summe der Molekularwärmen der Reaktionsprodukte B aber gleich $\Sigma \mu'_i c'_i$, und ferner seien q_1 und q_2 die Wärmetönungen der Reaktion bei den Temperaturen t_1 und t_2. Die Körpergruppe A, welche die Temperatur t_1^0 besitzt, kann auf zwei Wegen in die Körpergruppe B von der Temperatur t_2^0 umgewandelt werden. Man kann die Reaktion bei t_1^0 ausführen und dann die Reaktionsprodukte bis auf t_2^0 erwärmen; hierbei giebt das System die Wärmemenge

$$q_1 - (t_2 - t_1)\, \Sigma \mu'_i c'_i$$

ab; man kann aber auch zuerst die Gruppe A bis zu t_2^0 erwärmen und darauf die Reaktion ausführen; in diesem Falle wird die Wärmemenge

$$q_2 - (t_2 - t_1)\, \Sigma \mu_i c_i$$

abgegeben. Der Anfangs- und der Endzustand sind gleich, folglich müssen diese beiden Wärmemengen gleich sein; hieraus ergiebt sich, dafs

$$q_1 - q_2 = (t_2 - t_1)\, \{\Sigma \mu_i c_i - \Sigma \mu'_i c'_i\} \quad . \; . \; . \quad (22)$$

Die Änderung der Wärmetönung der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur ist proportional der Differenz der Wärmekapazitäten der Körper vor und nach der Reaktion. Wir haben auf S. 263 gesehen, dafs, wenn sich bei der Verbindung fester Körper ebenfalls ein fester Körper bildet, die Summe der Molekularwärmen unverändert bleibt. Hieraus folgt, dafs die Wärmetönung einer Reaktion, welche zwischen festen Körpern vor sich geht und bei der gleichfalls feste Körper entstehen, von der Temperatur unabhängig ist.

Über die eigentliche Quelle der bei chemischen Reaktionen frei werdenden Wärme, oder, wie man sagen könnte, über den Mechanismus der Wärmeentwickelung sind die verschiedenartigsten Hypothesen aufgestellt worden.

Müller-Erzbach (1881) war der erste, welcher auf einen Parallelismus zwischen der bei einer chemischen Reaktion frei werdenden Wärme und der diese Reaktion begleitenden Kontraktion hinwies. Unabhängig von diesem hat Richards (1902) diesen Gedanken ausgesprochen und weiter entwickelt. Er untersuchte vor allem die Chloride und Bromide und gelangte zu dem Resultat, dafs die Arbeit, welche zu der Kompression, die bei der Bildung eines festen oder

flüssigen Stoffes durch die Verbindung von zwei anderen eintritt, nötig ist, angenähert proportional der abgegebenen Wärme sei. Er stellt daher ganz allgemein die Vermutung auf, dafs die Hauptursache der Wärme chemischer Verbindung die bei der Kompression des Stoffes geleistete Arbeit ist. Hieran knüpft nun Richards die den modernen Anschauungen durchaus entsprechende Hypothese kompressibler Atome, wobei er den Begriff des Atoms allerdings wesentlich anders auffafst, als es bisher üblich war. Er nimmt bei jedem Atom einen Kern und eine Hülle an, wobei die Hüllen den ganzen Raum zwischen den Kernen ausfüllen. Wärmeschwingungen sollen in abwechselnden Verdichtungen und Verdünnungen innerhalb der Hülle bestehen.

§ 3. Thermochemische Untersuchungsmethoden. Man kann die zu thermochemischen Untersuchungen dienenden Kalorimeter in zwei Gruppen teilen; die erste Gruppe wird zur Beobachtung der Reaktionen in Flüssigkeiten benutzt; die zweite Gruppe dient zur Untersuchung von Reaktionen beim Verbrennen fester, flüssiger und gasförmiger Körper. Von grofser Wichtigkeit ist es, dafs in allen Fällen die Reaktion möglichst rasch erfolgt.

Fig. 89.

Zur Beobachtung der Reaktionen, welche in Flüssigkeiten vor sich gehen, werden Kalorimeter von verschiedener Konstruktion benutzt. Bisweilen wird die eine der Flüssigkeiten in das Kalorimeter gegossen, während man die andere in ein Reagenzgläschen schüttet, dessen Boden durchgestofsen wird, sobald beide Flüssigkeiten die gleiche Temperatur angenommen haben. Bisweilen wird die zweite Substanz, die fest oder flüssig ist, in einer dünnwandigen Glaskugel in die im Kalorimeter enthaltene Flüssigkeit eingeführt, worauf die Glaskugel zerschlagen wird. Berthelot brachte die eine Flüssigkeit in das Kalorimeter, die andere in einen Kolben mit breitem Halse; letzterer wurde mittels einer Holzklammer gefafst, um den Inhalt desselben in das Kalorimeter zu giefsen.

In Fig. 89 ist das Kalorimeter von J. Thomsen abgebildet; zwei Flüssigkeiten befinden sich übereinander in verschiedenen Gefäfsen, welche mit den Rührvorrichtungen r und R und den Thermometern t und T versehen sind. Hebt man den Stab v, so vermischen sich die Flüssigkeiten. Beide Gefäfse sind durch Metallcylinder (die in der Zeichnung nicht abgebildet sind) vor der Wärmeeinwirkung der umgebenden Körper geschützt.

Das Kalorimeter von Favre und Silbermann (Fig. 70, S. 192)

diente speziell zu thermochemischen Untersuchungen. Die Vermischung der Flüssigkeiten, welche von der chemischen Reaktion begleitet wird, erfolgte in der Seitenröhre A; die Menge der freigewordenen Wärme wurde nach der Formel (10, a) S. 193 bestimmt.

Die Beobachtung der Wärmetönung der Reaktion wird komplizierter, wenn man als Endprodukte unter anderem auch Gase erhält, welche bis zur Temperatur des Kalorimeters abgekühlt werden müssen. Berthelot führt in diesem Falle die Reaktion in einem cylindrischen Platin- oder Glasgefäfs aus, welches in das Wasser des Kalorimeters getaucht ist. Vom oberen Teil der Seitenfläche des Cylinders führt ein Schlangenrohr, welches sich mehrere Mal um den Cylinder windet, in eine kleine Kammer, in welcher Tropfen der vom Gase mitgerissenen Flüssigkeit zurückbleiben; aus dieser Kammer entweicht das Gas durch eine besondere Röhre nach aufsen.

Wenden wir uns nun der Betrachtung der Messungsmethoden der Verbrennungswärme zu. Lavoisier und Laplace haben zuerst derartige Messungen mit Hülfe des Eiskalorimeters ausgeführt; weiterhin haben Crawford, Dalton und Rumford das Wasserkalorimeter benutzt, wobei sie die gasförmigen Produkte des unterhalb des Kalorimeters vor sich gehenden Verbrennungsprozesses durch ein im Kalorimeter befindliches Schlangenrohr leiteten. Deprez hat diesen Apparat wesentlich vervollkommnet.

Die ersten genauen Messungen sind von Dulong angestellt worden, welche nach seinem Tode von seinem Assistenten Cabart veröffentlicht wurden.

Weitere Untersuchungen wurden fast gleichzeitig von Andrews und von Favre und Silbermann angestellt. Andrews vermischte das Gas mit dem zu seiner Verbrennung notwendigen Sauerstoff und bewirkte eine momentane Explosion des Gasgemisches mittels eines feinen Platindrahtes, welcher durch einen elektrischen Strom erhitzt wurde. Das Gefäfs mit dem Gasgemisch befand sich im Wasser des Kalorimeters.

Favre und Silbermann haben sehr umfangreiche Untersuchungen über die Verbrennungswärme angestellt. In Fig. 90 bis 93 ist der Apparat, dessen sie sich bedienten, abgebildet. Der Verbrennungsprozefs erfolgte in dem kupfernen Gefäfse A, welches an dem Deckel des Kalorimeters befestigt war; in dem Deckel befanden sich Öffnungen für das Thermometer, für das ringförmige Rührwerk qq und aufserdem noch eine grofse Öffnung in der Mitte. Das Kalorimeter war auf Korkfüfsen im Gefäfse B aufgestellt, welches letztere sich in einem weiteren Gefäfse befand. Der Zwischenraum zwischen B und dem Kalorimeter war mit Daunen, der Raum zwischen B und dem äufseren Gefäfs mit Wasser angefüllt. Der Sauerstoff wurde durch die Röhre o, die Gase aber, deren Verbrennungswärme bestimmt werden sollte, durch die geneigte Röhre b in das Gefäfs A eingeführt. Wenn es erforderlich war, einen

uerstoffstrom auf langsam verbrennende feste Körper zu richten, so ırde der Sauerstoff durch die Röhre *b* eingeführt. Die gasförmigen odukte des Verbrennungsprozesses gehen durch das Schlangerohr d entweichen durch eine Öffnung nach aufsen; flüssige Produkte nmeln sich in dem kleinen Cylinder *s*. Vermittelst der breiten, mit einer asplatte bedeckten Röhre *a* und des Spiegels *c* kann man den während s Experiments in *A* vor sich gehenden Verbrennungsprozefs beob- əten. Flüssigkeiten werden in kleinen Lämpchen, Schwefel und hle in kleinen Platincylindern mit netzartigem Boden verbrannt Fig. 90, 91 und 92).

Weitere Vervollkommnungen dieses Apparates sind von J. Thom- n, Stohmann, Berthelot und besonders von W. F. Luginin vor-

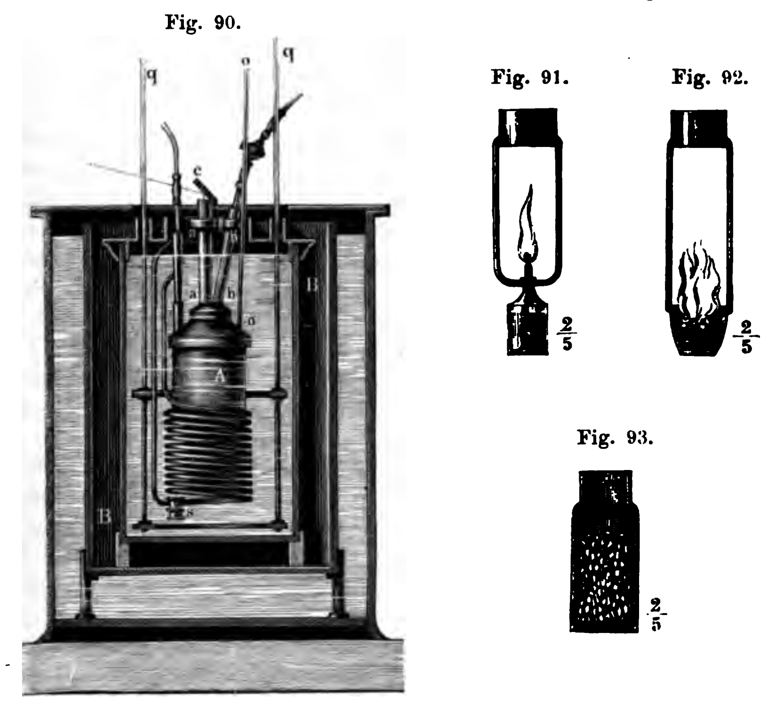


Fig. 90. Fig. 91. Fig. 92. Fig. 93.

nommen worden; das Kalorimeter des letzteren ist in seiner weiter ten zitierten Abhandlung genau beschrieben. Der Verbrennungs- əzefs erfolgt im Luginin schen Apparat in einer Glaskammer mit tallboden.

Das Eiskalorimeter von Bunsen (S. 187) diente zur Be- mmung der Verbrennungswärme des Wasserstoffs. Es wurde von huller und Wartha (S. 191), und etwas später von Than be- tzt. Wir geben hier zum Vergleich die von verschiedenen Beob-

achtern erhaltenen Zahlenwerte der Verbrennungswärme von 1 g Wasserstoff (in grofsen Kalorien).

Favre und Silbermann	34,095
Andrews	33,534
J. Thomsen	34,217
Schuller und Wartha	34,199
Than	34,230
Berthelot	34,600

Ein Gramm-Molekül giebt die doppelte Wärmemenge.

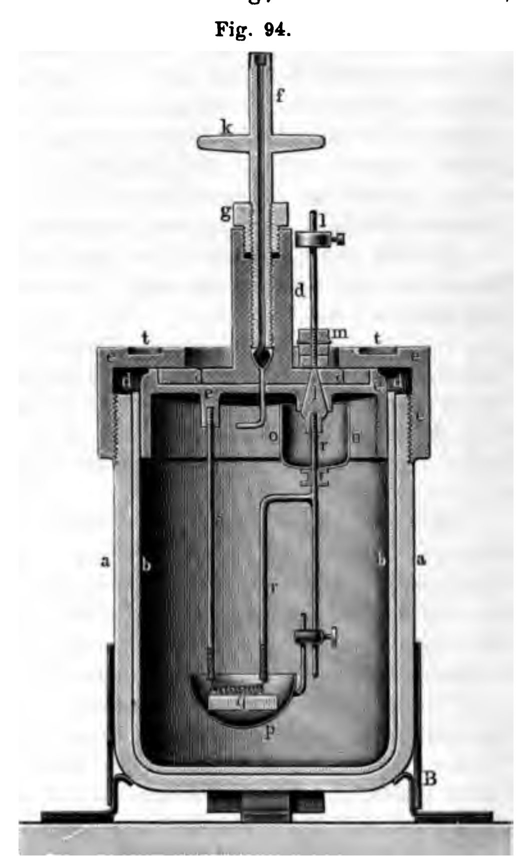
Bei sämtlichen oben besprochenen Methoden wurde der Verbrennungsprozefs durch Zufuhr von Sauerstoff unterhalten. Eine andere Methode ist von Lewis Thomsen vorgeschlagen worden, welche zuerst von Frankland angewandt und dann von Stohmann ausgearbeitet wurde. Sie besteht in dem Verbrennen der zu untersuchenden Substanz auf Kosten des Sauerstoffs des chlorsauren Kalis. Stohmann bringt die Mischung dieses Salzes mit dem zu untersuchenden Körper und einer indifferenten Substanz (MnO_2 und Bimsstein), die zur Verzögerung der Reaktion dient, in einen Platincylinder, welcher sich in dem vom Wasser des Kalorimeters umgebenen Messingcylinder befindet. Die Mischung wird mittels eines besonderen Dochtes angezündet; nach Beendigung des Verbrennungsprozesses läfst Stohmann das Wasser in das Innere des Messinggefäfses eindringen, wodurch der erhitzte Platincylinder nebst seinem Inhalt abgekühlt wird und das entstandene KCl sich auflöst. W. F. Luginin sprach die Meinung aus, dafs die Methode von Stohmann keine genauen Resultate ergiebt, wohl aber vervollkommnet werden kann.

Wir gehen nun zur Betrachtung einer Bestimmungsmethode der Verbrennungswärme über, welche zuerst von Berthelot (1881) vorgeschlagen wurde und unter der Bezeichnung der Methode der kalorimetrischen Bombe bekannt ist. Dem Wesen nach besteht diese Methode in folgendem. Ein von allen Seiten geschlossenes Stahlgefäfs (Bombe) ist von innen mit einer Schicht Platin ausgelegt, auf welches die Verbrennungsprodukte nicht einwirken und das selbst nicht oxydiert; in das Gefäfs wird die zu untersuchende Substanz in einer Platinschale eingeführt, welche von Platinstäben gehalten wird. Die Bombe wird mit Sauerstoff, welcher bis zum Drucke von 25 Atmosphären verdichtet ist, angefüllt und in das Kalorimeter gesetzt. Die momentane Verbrennung (Explosion) wird durch einen elektrischen Funken bewirkt oder durch einen im Sauerstoff verbrennenden Eisendraht, welcher durch einen elektrischen Strom erhitzt wird; hierbei fallen die glühenden Teilchen des entstandenen Eisenoxyds auf den zu untersuchenden Körper, wodurch dann die Explosion hervorgerufen wird. Berthelot und seine Schüler, insbesondere W. F. Luginin, haben mit diesem Apparate

eine sehr grofse Zahl von Beobachtungen angestellt. Letzterer hat die ausführlichste Beschreibung der Bombe, sowie der Beobachtungsmethode in seiner weiter unten zitierten Abhandlung gegeben; wir entnehmen derselben die Zeichnung und Beschreibung des Apparates.

Die kalorimetrische Bombe ist in ihrer gegenwärtig gebräuchlichen Form in Fig. 94 abgebildet. Der äufsere Teil *aa* besteht aus einem Stahltiegel; *bb* ist die innere Platinbekleidung, *ee* der Platindeckel, *ddd* und *eee* Stahldeckel, von denen der letztere, wie in der Zeichnung angedeutet, angeschraubt wird. Durch den Deckel geht ein isolierter Stab *ll* hindurch, dessen unterer Teil mit feuerfester Emaille belegt ist, welche ihrerseits durch den Platincylinder *oo* vor der direkten Einwirkung der Flamme geschützt ist. Der Kanal *f* dient zum Einpumpen des Sauerstoffs ins Innere der Bombe. Durch Drehung des Schraubenkopfes *k* und durch Senken der Schraubenmutter *g* kann die Öffnung des Kanals *ff* und somit auch die Bombe selbst hermetisch verschlossen werden. Wenn die zu untersuchende Substanz ein fester Körper ist, wird ihm die Form eines Plättchens *q* gegeben, welches auf die Platinschale *p* gelegt wird; zwischen den Platinstäben *r* und *s* befindet sich ein dünner Eisendraht, welcher das Plättchen *q* berührt. Die Wärmekapazität der Bombe wird entweder durch Rechnung aus dem Gewicht ihrer Bestandteile, oder dadurch ermittelt, dafs man in der Bombe eine Substanz verbrennt, deren Verbrennungswärme bekannt ist, oder schliefslich dadurch, dafs man nacheinander zwei verschiedene Mengen einer und derselben Substanz verbrennt, und hierbei die Menge des Wassers im

Fig. 94.



Kalorimeter ändert. Im letzten Falle erhält man zwei Gleichungen, nach denen sich die Verbrennungswärme und die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmen läfst.

Man nimmt von der Substanz eine solche Menge, dafs zu ihrer Verbrennung etwa 20 Proz. des in der Bombe enthaltenen Sauerstoffs verbraucht werden. Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so wird sie in ein besonderes Platingläschen gegossen, auf dessen Konstruktion wir nicht weiter eingehen.

Berthelot hat gezeigt, wie die Bombe zu benutzen ist, wenn die zu untersuchende Substanz S oder Cl enthält, damit man völlig bestimmte Verbrennungsprodukte, und zwar aufser CO_2 und H_2O, im ersten Falle nur wässerige Schwefelsäure, im zweiten Falle in Wasser gelöste Salzsäure erhält. Soll die Verbrennungswärme von Gasen bestimmt werden, so ist ungefähr so viel Sauerstoff zu nehmen, als zu ihrer vollständigen Verbrennung erforderlich ist.

Weitere Untersuchungen über die beste Art der Anwendung der Bombe sind von Stohmann und in neuester Zeit von Suboff (1904) ausgeführt worden.

Der französische Ingenieur Mahler hat eine kalorimetrische Bombe konstruiert, bei welcher die Platinverkleidung durch eine Schicht weifser Emaille ersetzt ist, welche weder durch die hohe Temperatur, noch durch die bei der Explosion entstehenden Produkte angegriffen wird. Diese Bombe ist bedeutend weniger kostspielig als die Berthelotsche.

Bei der Beschreibung verschiedener Kalorimeter (Kapitel IV) hatten wir bereits die Arbeit von Jäger und Steinwehr (1903) erwähnt, welche gezeigt haben, dafs der Wärmewert eines Kalorimeters sich auf elektrischem Wege sehr genau messen läfst. Wir können jetzt hinzufügen, dafs sie ihre Untersuchung an dem die Berthelotsche Bombe enthaltenden Kalorimeter ausführten.

Wir unterlassen, als nicht hierher gehörig, die Beschreibung von Kalorimetern, welche dazu dienen, die im Tierkörper sich entwickelnde Wärme zu messen. Wir wollen nur erwähnen, dafs Altvater und Rosa (1899) ein Respirationskalorimeter gebaut haben, in welchem ein Mensch vier Tage zubrachte.

§ 4. Einige Resultate thermochemischer Untersuchungen.

In den beiden vorhergehenden Paragraphen haben wir einige Hinweise auf die Grundlagen der Thermochemie und die Methoden, welche bei ihr in Anwendung kommen, gegeben, soweit diese für die Physik von Interesse sind. Was das gewaltige Zahlenmaterial der Resultate thermochemischer Untersuchungen anbetrifft, so weisen wir ebenfalls nur auf einige Thatsachen hin, welche für die Physik von Interesse sein können.

Bildung von Salzen. Die Wärme q, welche bei der Mischung von Säuren und Basen frei wird, besteht aus zwei Teilen, von denen der eine nur von der Säure, der andere nur von der Base abhängt; dieses bedeutet, daſs der eine Teil für eine gegebene Säure konstant, d. h. unabhängig von der Base bleibt, der andere Teil aber, in demselben Sinne, von der Art der Säure unabhängig ist.

Wir wollen uns die folgenden zwei wichtigen Zahlen merken: Bei der Auflösung in Schwefelsäure von 1 g Zn werden frei 1635 kl. Kal., bei 1 g Cu werden frei 881 kl. Kal.

Die Wärme q ist die gleiche für alle Salze, die sich bei der Mischung einer starken einbasischen Säure mit einer starken Base bilden. So z. B. erhält man bei der Mischung der Säuren HCl, HBr, HJ, HNO_3, $HClO_3$, $HBrO_3$, HJO_3 mit NaHO, KHO, $Ba(HO)_2$, $Ca(HO)_2$ u. a. Wärmemengen, welche innerhalb der engen Grenzen von 13,7 und 14,1 gr. Kal. schwanken. Von der Vorstellung der Dissociation der in einer Lösung (Bd. I) befindlichen Elektrolyten ausgehend, wird diese Erscheinung dadurch erklärt, daſs die Säure, die Base und das Salz dissociert sind, so daſs bei der Mischung der beiden ersteren immer eine und dieselbe Reaktion, $HO + O = H_2O$, stattfindet. Mischt man z. B. die Lösungen KHO und HCl, so befinden sich in der Lösung vor der Mischung die Substanzen K, OH, H, Cl, nach der Mischung aber K, Cl, H_2O. Schwächere, einbasische Säuren ergeben bisweilen ein etwas gröſseres oder etwas kleineres q. So ist z. B. für Essigsäure $q = 13{,}3$, für Ameisensäure $q = 13{,}4$, für Cyanwasserstoff (HCN) $q = 2{,}8$.

Die Konstanz der Gröſse q hängt für viele Salze mit dem sogen. Gesetz der Thermoneutralität von Salzlösungen zusammen, welches von Hess entdeckt wurde und lautet, daſs die Mischung neutraler Salze nicht von Wärmeerscheinungen begleitet wird, falls bei der wechselseitigen Zerlegung keine Niederschläge entstehen.

Es ist interessant, daſs einige analoge Verbindungen von Elementen, die im periodischen System eine senkrechte Reihe bilden, mit dem Atomgewicht steigende oder fallende Bildungswärmen q besitzen. So steigt q in der Reihe LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ regelmäſsig von 93,8 bis 194,7. In der Reihe MgO, CaO, SrO, BaO sinkt q von 143,9 bis 124,2.

Die Hydratisierung der Salze ist von Wärmeabgabe begleitet, welche sich bestimmen läſst, indem man in einer groſsen Menge Wasser zuerst wasserfreies Salz und darauf das Hydrat des Salzes auflöst. So z. B. werden bei der Lösung eines Gramm-Moleküls $CaCl_2$ (111 *g*) 16,0 groſse Kal. frei; bei der Lösung $CaCl_2 + 6\,H_2O$ werden 4,3 groſse Kal. absorbiert. Hieraus folgt, daſs die Hydratisierung von Chlorcalcium von einer Wärmeabgabe von $16{,}0 - (-4{,}3) = 20{,}3$ groſsen Kal. begleitet ist.

Die bei Entstehung von Legierungen verschiedener Metalle auftretende Wärmetönung ist von Louginine und Schukareff (Cu + Al), von Backer (Cu + Zn) untersucht worden. Backer fand ein Maximum der Wärmeentwicklung (52,5 Kal. auf 1 g Legierung), wenn 32 Proz. Cu und 68 Proz. Zn genommen wurden, was einer Verbindung von der Form $CuZn_2$ entspricht. Ein anderes Maximum entspricht der Verbindung CuZn.

Die Mischung von H_2SO_4 mit Wasser ist von vielen Forschern untersucht worden, unter anderem auch von Pfaundler. Um q bei Mischungen von $H_2SO_4 + H_2O$, $H_2SO_4 + 2H_2O$, $H_2SO_4 + 3H_2O$ u. s. w. zu bestimmen, mischte er H_2SO_4 mit nH_2O, wo n eine grofse Zahl ist (n = 119), und darauf $H_2SO_4 . H_2O$ mit $(n - 1) H_2O$, oder $H_2SO_4 . 2H_2O$ mit $(n - 2) H_2O$ u. s. w. Durch Subtraktion des zweiten Beobachtungsresultats vom ersten erhielt er die gesuchten Gröfsen. Er gelangte zu folgenden Zahlenwerten, wobei q die Wärme bedeutet, welche bei der Verbindung von 1 g-Mol. (98 g) H_2SO_4 mit k g-Mol. (18 g) H_2O frei wird:

k	q	k	q
$^1/_2$ . . .	3,666 grofse Kal.	4 . . .	12,858 grofse Kal.
1 . . .	6,776 „	5 . . .	13,562 „
2 . . .	9,998 „	6 . . .	14,395 „
3 . . .	11,785 „	119 . . .	17,690 „

In Fig. 95 bezeichnen die Abscissen die Zahlen k, die Ordinaten der ausgezogenen Kurve die Werte von q in kl. Kalorien, die auf der linken Seite angegeben sind; die punktierte und die gestrichelte Kurve geben die Temperaturzunahme, die bei der Mischung vor sich geht, und die Siedetemperatur der Lösung in Graden an, welche rechts verzeichnet sind. Die beiden letzten Kurven kommen einander sehr nahe, ungefähr bei $k = 4$; die Hinzufügung von 4 Mol. H_2O zu 1 Mol. H_2SO_4 ruft daher die lebhafteste Reaktion hervor. J. Thomsen hat eine empirische Formel für q gegeben.

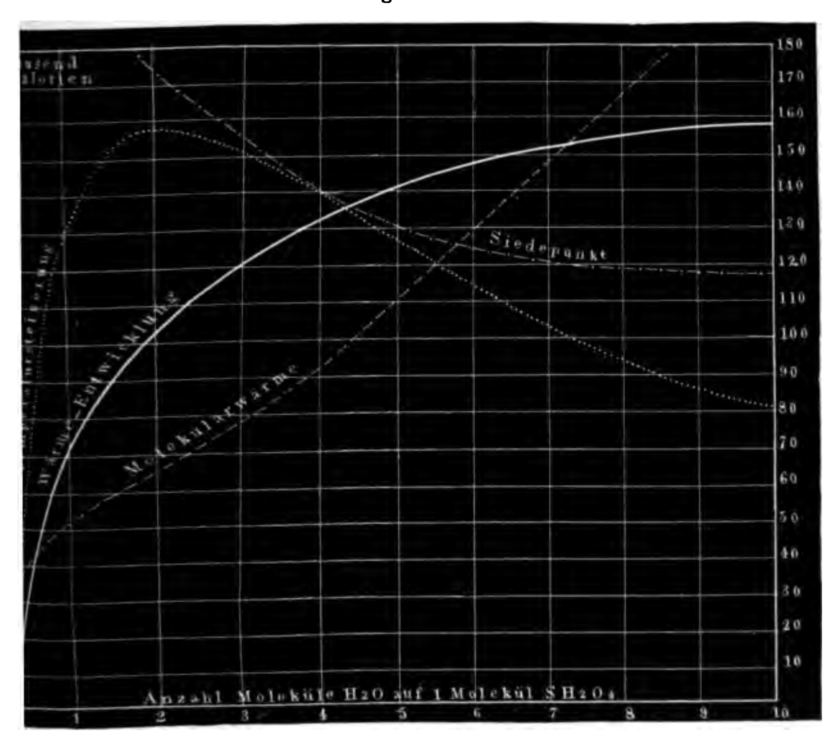
Thermochemische Untersuchungen der Reaktionen in Alkohollösungen sind von Tanatar und Pissarshewski angestellt worden. Die Oxydation von Metallen und die Bildung von Haloidsalzen ist von Favre, Silbermann, Andrews u. a. ausgeführt worden.

Die Zahl der endothermischen Reaktionen ist recht grofs; einige derselben sind auf S. 287 erwähnt worden. Wir wollen hier noch folgende nennen. Die Bildung von H_2O_2 aus H_2O wird von einer Absorption von 23,2 grofse Kal. begleitet; bei der Bildung von $(CN)_2$ werden 64,4 grofse Kal. absorbiert. Eine interessante Erscheinung wird bei der Mischung von NaHO mit H_2SO_4 beobachtet. Fügt man zu der Lösung NaHO so viel Säure hinzu, dafs sich das neutrale Salz Na_2SO_4 bildet, so wird, auf 1 g-Mol. Säure, $q = 31,4$ frei. Bei weiterer

ısufügung von Säure erfolgt eine Wärmeabsorption, die 3 grofse
. erreicht; dieses erklärt sich daraus, dafs in der Lösung ein Teil
SO_4 in das saure Salz $NaHSO_4$ übergeht. Es ist dies einer der
ıigen Fälle, in denen die endothermische Reaktion von selbst vor
geht.

Die **Stabilität** exothermisch sich bildender Körper sinkt mit steigender
ıperatur, während die Stabilität endothermischer Körper wächst.
äfst sich daher die Entstehung endothermischer Verbindungen
hohen Temperaturen erwarten. In der That glaubten verschiedene
ıcher die Entstehung von Ozon aus Sauerstoff bei hohen Tempe-

Fig. 95.



ıturen nachgewiesen zu haben. Neuere Untersuchungen von Clement
904) haben aber gezeigt, daß Ozon bereits bei 1000° äußerst schnell
rfällt, und daß bei höheren Temperaturen und in Anwesenheit von
ringen Spuren von Stickstoff sich Stickoxyd bildet, dessen Wirkungen
n jenen Forschern dem Ozon zugeschrieben wurden.

Verbrennung. Die Verbrennungstemperatur läfst sich nicht
s der Menge q der freiwerdenden Wärme und der Wärmekapazität
r Verbrennungsprodukte berechnen. So z. B. ist beim Verbrennen

von Wasserstoff q so grofs, dafs die entstehenden Wasserdämpfe bis 6700° erhitzt werden würden; die Wasserdämpfe dissociieren aber bei bedeutend niedrigerer Temperatur, und daher ist es klar, dafs die Verbrennungstemperatur viel niedriger sein mufs. Aus den Versuchen von Bunsen geht hervor, dafs die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs in reinem O_2 etwa 1790° beträgt. Berkenbusch (1899) findet die Temperatur der Bunsenflamme im Maximum 1820°. Neuere optische Methoden der Messung von Flammentemperaturen haben wir im Kap. II erwähnt.

Die Bestimmungen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen haben einige Resultate von allgemeinem Interesse ergeben. So z. B. fand J. Thomsen, dafs die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe in einigen Fällen als lineare Funktion der Anzahl der Atome des Kohlenstoffs, der Anzahl der Atome des Wasserstoffs, der Zahl der einfachen und der Zahl der doppelten Bindungen berechnet werden kann.

Auf S. 290 und 291 sahen wir, dafs die allotropischen Modifikationen von C und S verschiedene Verbrennungswärme besitzen. Dasselbe bezieht sich auch auf P; bei dem Übergang vom gelben Phosphor in roten werden 27,3 grofse Kalorien absorbiert, die Verbrennungswärme ist demnach für gelben Phosphor gröfser als für roten.

Metamere Verbindungen, d. h. Verbindungen deren Moleküle eine gleiche Zusammensetzung, aber eine verschiedene Struktur aufweisen, ergeben verschiedene Verbrennungswärmen q. Wir geben hier zwei Beispiele:

		q
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3505
Ameisensaures Methyl		4157
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	4670
Essigsaures Methyl		5344
Ameisensaures Äthyl		5279

Polymere Verbindungen, deren Moleküle gleiche relative Mengen von Bestandteilen enthalten, ergeben regelmäfsig anwachsende Verbrennungswärmen, wie aus nachstehenden Zahlen für die Reihe C_nH_{2n} ersichtlich ist.

		q	Differenz
Äthylen	C_2H_4	333,4	—
Propylen	C_3H_6	492,7	159,4
Isobutylen	C_4H_8	650,6	157,9
Amylen	C_5H_{10}	804,2	153,6
Paramylen	$C_{10}H_{20}$	1582	156 × 5
Ceten	$C_{16}H_{32}$	2481	150 × 6
Metamylen	$C_{20}H_{40}$	3059	145 × 4

Die Bildungswärme für C_nH_{2n} ist gleich $-17,3 + 7,9\,n$, was : Äthylen ($n = 2$) eine negative Zahl ergiebt.

Ähnliche regelmäfsig anwachsende Verbrennungswärmen ırden auch in vielen anderen homologen Reihen beobachtet. Wir ben noch zwei Beispiele. Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}:

		q	Differenz
ethan	CH_4	211,9	—
han	C_2H_6	370,4	158,2
opan	C_3H_8	529,2	158,8
imethylmethan	C_4H_{10}	687,2	158,0
trametbylmethan	C_5H_{12}	847,1	159,9
xan	C_6H_{14}	999,2	152,1

Die Bildungswärme ist gleich $14,4 + 7,9\,n$.

Für einwertige Alkohole geben wir die Zahlenwerte von Stohann:

		q	Differenz
ethylalkohol	CH_4O	168,5	—
hylalkohol	C_2H_6O	324,6	156,1
opylalkohol	C_3H_8O	481,1	156,5
obutylalkohol	$C_4H_{10}O$	637,6	156,5
mylalkohol	$C_5H_{12}O$	793,4	155,8
tylalkohol	$C_8H_{18}O$	1262,0	156,6 × 3
tylalkohol	$C_{16}H_{34}O$	2510,9	156,1 × 8

In sämtlichen drei Reihen sind die Differenzen fast die gleichen: e Hinzufügung von CH_2 bewirkt eine Vergröfserung der Verbrenıngswärme um etwa 158 grofse Kal. Da die Verbrennungswärme r Elemente, aus denen CH_2 besteht, gleich 165,9 ist, so folgt daraus, ıfs die Bildungswärme um 7,9 grofse Kal. für jedes hinzugefügte CH_2 öfser wird.

Lemoult (1904) hat versucht eine Formel aufzustellen, welche es stattet, q für jede Verbindung von der Form $C_xH_yO_p$ zu berechnen, nn die Struktur der Verbindung bekannt ist.

Berthelotsches Gesetz. Im Jahre 1867 stellte Berthelot ein setz auf, welches eine Zeit lang die Grundlage der Thermochemie wie überhaupt der chemischen Mechanik bildete, und unter der Beichnung des Prinzips der maximalen Arbeit bekannt ist. Dies setz lautete: Jede chemische Reaktion verläuft in der Richng, in welcher die gröfste Wärmeabgabe erfolgt. Späterhin gte Berthelot die Bedingung: „beim Fehlen einer äufseren Energiefuhr“ hinzu.

Horstmann, Rathke, Helmholtz, Boltzmann u. a. zeigten les, dafs das Berthelotsche Prinzip weder der theoretischen noch r experimentellen Kritik Stich hält. Eine Untersuchung dieser inter-

essanten Frage findet man in dem Werke von Nernst „Theoretische Chemie".

Zusammenstellungen der Resultate thermochemischer Untersuchungen findet man in den Tabellen von Landolt und Börnstein, in den Abhandlungen von Berthelot, J. Thomsen, Stohmann, in den Werken von W. F. Luginin, Naumann, Ostwald u. a.

Litteratur.

Zu § 1.

Eine Litteraturübersicht in Betreff des Radiometers findet man in Winkelmanns Handbuch der Physik II, **2**, 262—264. Breslau 1896 (110 Hinweise).

Crookes: Proc. R. Soc. **22**, 32, 373, 1874; **24**, 276, 1876; **25**, 304, 1877; **28**, 29, 1878; Phil. Trans. **164**, 501, 1875; **165**, 519, 1876; **166**, 326, 1877; **170**, 87, 1880; Phil. Mag. (5) **1**, 395, 1876; **2**, 374, 1876.

Reynolds: Phil. Mag. (5) **2**, 231, 1876; Phil. Trans. **166**, 725, 1877.

Zöllner: Pogg. Ann. **160**, 154, 296, 459, 1877.

Donle: W. A. **68**, 306, 1899.

Riecke: W. A. **3**, 142, 1878; **69**, 119, 1899; Götting. Nachr. 1877, 500.

Wärmeentwicklung bei Benetzung von Pulvern.

Pouillet: Ann. de chim. et de phys. **22**, 141, 1822.

Jungk: Pogg. Ann. **125**, 292, 1865.

Meifsner: W. A. **29**, 114, 1886.

Cantoni: Rend. del R. Ist. Lombardo **8**, 135, 1866.

Martini: Atti R. Ist. Veneto (7) **8**, 502, 1897; **9**, 927, 1898; Nuov. Cim. (4) **7**, 396, 1898; **9**, 334, 1899; **10**, 42, 1899; **11**, 353, 1900; Phil. Mag. (5) **44**, 205, 1897; (6) **5**, 595, 1903.

Chappuis: W. A. **19**, 21, 1883.

Wiedemann u. Lüdeking: W. A. **25**, 145, 1885.

Gore: Phil. Mag. (5) **37**, 306, 1894.

Ercolini: Nuovo Cim. (4) **9**, 110, 446, 1899.

Bellati: Atti del R. Ist. Veneto **59**, II, 1900; Nuovo Cim. (4) **12**, 296, 1900.

Linebarger: Phys. Rev. **13**, 48, 1901.

Parks: Phil. Mag. (6) **4**, 240, 1902.

Lagergren: Bihang K. Sv. Akad. Handl. **24**, Abt. 2, 1899.

Melsens: Ann. chim. et phys. (5) **3**, 522, 1874.

Tate: Phil. Mag. (4) **20**, 508, 1860.

Bellati e Finazzi: Atti de B. Ist. Veneto **61**, 503, 1902.

Radiumsalze.

Curie et Laborde: Compt. rend. **136**, 673, 1903.

Zu § 2 u. 3.

Jahn: Die Grundsätze der Thermochemie.

J. Thomsen: Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882 — 1886 (4 Teile).

Stohmann: Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 411.

Suboff: J. d. russ. phys. chem. Ges. **36**, chem. Teil, 275, 1904.
Die Kapitel in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie von Ostwald, Nernst u. a.

Tabellen, die sich auf Verbrennungswärme und Bildungswärme beziehen:

Landolt u. Börnstein: Physik.-chemische Tabellen, 2. Aufl. Berlin 1894, S. 353 (nur Verbrennungswärme). Litteratur S. 368—370.
W. Luginin: Beschreibung verschiedener Bestimmungsmethoden der Verbrennungswärme organischer Verbindungen. Berlin 1877. Die Tabellen enthalten Verbrennungs- und Bildungswärmen und eine Litteraturangabe für ungefähr 1000 Substanzen.
G. Hess: Pogg. Ann. **56**, 463, 593, 1842.
Richards: Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 169, 597, 1902; Proc. Americ. Acad. **37**, 1, 1901.
Altvater u. Rosa: Phys. Rev. **9**, 129, 214, 1899.
Die umfangreiche Litteratur führen wir nicht weiter an. Die gröfste Zahl der Arbeiten stammt von folgenden Forschern: Favre u. Silbermann, J. Thomsen, Berthelot, W. Luginin, Stohmann, Matignon. Litteraturangaben findet man auch in dem Werke von J. Ossipow, Verbrennungswärme u. s. w. Charkow 1893 (russ.).

Zu § 4.

Pfaundler: Wien. Ber. **71**, 1875.
J. Thomson: Pogg. Ann. **90**, 278, 1853.
Berkenbusch: W. A. **67**, 649, 1899.
Tanatar u. Pissarshewski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 29, chem. Teil, 185, 1897.
Clement: D. A. **14**, 334, 1904.
Louginine et Schukareff: Arch. sc. phys. (4) **15**, 49, 1903.
Backer: Proc. R. Soc. **68**, 9, 1901; Chem. News **83**, 49, 1901.
Lemoult: Ann. d. chim. et phys. (8) **1**, 496, 1904.

Sechstes Kapitel.

Erkaltung der Körper.

§ 1. **Einleitung.** Im vorigen Kapitel haben wir eine Übersicht der Wärmequellen, d. h. der Fälle, in denen Wärmeenergie aus anderen Arten der Energie entsteht, gegeben und einen dieser Fälle, nämlich den Übergang der chemischen Energie in Wärmeenergie, genauer betrachtet. In ähnlicher Weise wären nun die Fälle, in denen umgekehrt die Wärme in andere Formen von Energie übergeht, zu besprechen. Wir werden dies jedoch nicht thun, erstens, weil diese Übergänge zu verschiedenen Gebieten der Physik gehören und entsprechenden Orts in diesem Buch besprochen werden, und zweitens, weil die all-

gemeine Frage bezüglich des Verbrauches der Wärmeenergie zur Leistung von Arbeit, welche letztere ihrerseits in andere Formen der Energie (z. B. in die der Bewegung) übergehen kann, in Anbetracht einiger sehr wichtiger Eigentümlichkeiten, im achten Kapitel genau untersucht werden wird.

In diesem Kapitel werden wir die Erkaltungserscheinung der Körper betrachten, welche zum Teil den Fall des Übergangs der Wärme in eine andere Form von Energie und zwar in strahlende Energie darstellt, zugleich aber fast stets mit den Erscheinungen der Konvektion und Wärmeleitung, wie weiter unten auseinander gesetzt werden wird, verknüpft ist.

Stellen wir uns einen zuerst bis zu einer gewissen Temperatur T_0 erwärmten Körper vor, welcher darauf, unter bestimmten gegebenen Bedingungen, sich selbst überlassen bleibt. Nehmen wir an, dafs diesen neuen Bedingungen eine niedrigere Temperatur Θ entspräche, welche auch der Körper in einer gewissen, wenn auch recht langen Zeit, oder theoretisch ausgedrückt, in einem unendlich langen Zeitraum, annimmt. Die Temperatur Θ, welche der Körper anzunehmen strebt, kann auch als Temperatur des umgebenden Mediums bezeichnet werden. Bisweilen ist es bequem, $\theta = 0$ anzunehmen. In diesem Falle ist nur der Überschufs der Temperatur des Körpers über die Temperatur des umgebenden Mediums, d. h. die mit der Zeit sich Null nähernde Gröfse zu untersuchen. Der erkaltende Körper kann von Flüssigkeit oder von Gas umgeben sein; wir wollen hauptsächlich den zweiten Fall betrachten.

Ein von Gas umgebener, erkaltender Körper verliert Wärme aus vier Gründen:

1. Der Körper verliert Wärme infolge ihrer Umwandlung in strahlende Energie; genauer ausgedrückt, verliert der Körper mehr Wärme infolge seiner Strahlung, als er Wärme empfängt, die aus derjenigen strahlenden Energie entsteht, welche von der Gesamtheit der umgebenden Körper ausgestrahlt und von der Oberfläche des Körpers absorbiert wird.

2. Der Wärmeverlust erfolgt unter dem Einflufs der Schwerkraft, welche auf das den Körper umgebende Gas einwirkt und aufsteigende Ströme des erwärmten Gases, welches mit der Oberfläche des Körpers in Berührung war, hervorruft. Dieses Gas wird kontinuierlich durch neues, von den Seiten und von unten hinzuströmendes Gas ersetzt. Auf diese Weise bildet sich eine Gasströmung, welche die Wärme von der Oberfläche des Körpers fortführt. Diese Art der Wärmeübertragung, d. h. die Fortführung derselben durch ein bewegliches Medium wird Konvektion genannt.

3. Das Gas, welches einen Körper umgiebt, besitzt Wärmeleitungsfähigkeit, infolgedessen entweicht ein Teil der Wärme durch das Gas, ohne in eine andere Form der Energie überzugehen. Wir werden in

dem folgenden Kapitel sehen, dafs das Wärmeleitungsvermögen eines gegebenen Gases von der Dichtigkeit desselben unabhängig ist, d. h., dafs sie bis zu einem sehr hohen Grade der Verdünnung des Gases konstant bleibt. Obwohl die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase relativ gering ist, so spielt sie doch bei den Erkaltungserscheinungen eine grofse Rolle.

4. Da es nicht möglich ist, einen Körper in einem gasförmigen Medium frei zu plazieren, so findet stets ein gewisser Wärmeverlust infolge der Wärmeleitungsfähigkeit derjenigen Körper statt, welche den erkaltenden Körper in seiner Lage halten.

Die letztgenannte Ursache des Wärmeverlustes werden wir keiner weiteren Betrachtung unterziehen. Die betreffenden Versuche sind so anzustellen, dafs dieser Wärmeverlust möglichst klein sei.

Die Konvektion läfst sich vermindern, indem man den erkaltenden Körper in einen geschlossenen Raum bringt, in welchem das Gas möglichst verdünnt ist. Jedenfalls spielt aber bei den Erkaltungserscheinungen, außer der Strahlung, noch die Wärmeleitungsfähigkeit des umgebenden Gases eine Rolle. Bei Abkühlung eines Körpers in unverdünntem Gase tritt dann noch die Konvektion hinzu. Aus dem Gesagten erhellt, dafs die Erkaltung der Körper im allgemeinen Falle eine äufserst komplizierte Erscheinung bildet; es kann daher nicht wundernehmen, dafs die Gesetze dieser Erscheinung noch lange nicht festgestellt sind: sie hängt von einer allzugrofsen Zahl verschiedenartiger Faktoren ab, deren speziellen Einflufs aufzuklären sehr schwierig ist. Besonders kompliziert sind die Konvektionserscheinungen, welche von der Art und von dem Zustande des umgebenden Gases, von der Form des Körpers, von der Form der das Gas einschliefsenden Hülle (falls eine solche vorhanden ist) und von der Lage des Körpers in dieser Hülle abhängen. Die Erscheinung wird noch komplizierter, wenn das umgebende Gas selbst in Bewegung ist, wie z. B. meist bei der Abkühlung des Körpers in freier Luft. Eine weitere Komplikation entsteht bei den Erkaltungserscheinungen durch die innere Wärmeleitung des erkaltenden Körpers selbst. Die Wärme wird von der Oberfläche des Körpers abgegeben, zu welcher sie aus dem Innern zuströmt; die inneren Teile des Körpers müssen daher eine höhere Temperatur als die äufseren Schichten besitzen, so dafs von der Temperatur eines erkaltenden Körpers eigentlich nicht die Rede sein kann. Auf diese Frage werden wir in dem nächsten Kapitel zurückkommen; hier gehen wir von der Voraussetzung aus, dafs man in jedem gegebenen Momente die Differenz der Temperaturen in den verschiedenen Punkten des Körpers vernachlässigen und für den ganzen Körper eine bestimmte, kontinuierlich sich ändernde Temperatur annehmen kann.

Wir betrachten in diesem Kapitel nur die Erscheinung der einfachen Erkaltung, welche nicht durch Nebenerscheinungen von z. B.

chemischer Natur unterbrochen oder begleitet wird. Bei der Erkaltung des kohlehaltigen Eisens findet bei gewissen Temperaturen ein Stillstand im Sinken oder sogar ein zeitweiliges Wiederanwachsen der Temperatur statt. Diese sogen Rekalescenzerscheinungen haben chemische Ursachen und gehören nicht hierher. Aus dem Dargelegten geht hervor, dafs man die Gesetze der Strahlung von den Gesetzen der Erkaltung unterscheiden mufs, welche letztere nicht allein von der Strahlung. sondern auch von der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase, gewöhnlich aber auch noch von der Konvektion abhängt. Es giebt Beobachtungen, welche unstreitig die Erforschung der Gesetze der Strahlung gefördert haben: diese Beobachtungen wurden ausgeführt mit Thermosäulen oder mit dem Bolometer, welche seitwärts vom Körper aufgestellt wurden; die Temperatur des Körpers, welche bekannt war, konnte beliebig verändert oder für eine zur Beobachtung hinreichende Zeit konstant erhalten werden. Nur direkte Beobachtungen der Temperatur eines erkaltenden Körpers konnten zu Gesetzen der Erkaltung führen. Einige Forscher haben versucht, theoretische oder empirische Gesetze der Erkaltung zu finden, in welchen die Wärmeverluste durch Strahlung und durch Einwirkung des umgebenden Gases getrennt zum Ausdruck kommen.

§ 2. Newtonsches Gesetz. Die Wärmemenge Q, welche von der Oberfläche S eines Körpers in der Zeit τ abgegeben wird, wird allgemein durch die Formel

$$Q = \eta S \tau \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

ausgedrückt, wo der Koeffizient η durch die Wärmemenge gemessen wird, welche eine Einheit der Oberfläche in einer Zeiteinheit verliert. Das Newtonsche Gesetz besagt nun, dafs η proportional ist der Differenz der Temperatur T des Körpers und der Temperatur θ des umgebenden Mediums:

$$\eta = h(T - \theta) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

wo h eine konstante Zahl ist. Nach diesem Gesetze erhalten wir

$$Q = h(T - \theta) S \tau \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Die Gröfse h wollen wir als den Koeffizienten der äufseren Wärmeleitung bezeichnen; diese Gröfse wird durch diejenige Wärmemenge gemessen, welche von einer Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit abgegeben wird, wenn im Laufe dieser Zeit die Differenz der Temperaturen $T - \theta = 1^{0}$ bleibt. Die Gröfse h könnte man auch als das Strahlungsvermögen der Oberfläche bezeichnen, wenn die Erkaltung in einem luftleeren Raum vor sich gehen würde. Das Newtonsche Gesetz ist als empirisches Gesetz der Erkaltung anzusehen, wobei h im allgemeinsten Falle sämtliche vier Teile (S. 306) enthält, aus welchen sich die vom Körper abgegebene Wärmemenge

zusammensetzt. Die praktische Anwendbarkeit dieses Gesetzes beschränkt sich auf den Fall, in dem die Differenz $T - \theta$ nicht mehr als 5^0 beträgt, und in keinem Fall darf h als eine von den absoluten Werten der Temperaturen T und θ unabhängige Gröfse angesehen werden; sie wächst um etwa 1 Proz. bei einer Erhöhung beider Temperaturen um 1^0.

Entwickeln wir nun das Gesetz der Temperaturabnahme unter Annahme der Gültigkeit des Newtonschen Gesetzes. Eine sehr kleine Wärmemenge ΔQ, welche ein Körper in einem geringen Zeitraum $\Delta \tau$ abgiebt, ist angenähert gleich

$$\Delta Q = h(T - \theta) S \Delta \tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Wir rechnen die Zeit τ von dem Beginn der Erkaltung an, wo die Temperatur des Körpers T_0 betrug. Die Gröfse ΔQ ist aber auch gleich $\Delta Q = - c \Delta T$, wo c die Wärmekapazität des erkaltenden Körpers und $-\Delta T$ die sehr geringe Temperaturabnahme in der Zeit $\Delta \tau$ bedeutet. Der Ausdruck (4) ist für ΔQ um so genauer, je kleiner die Zeiteinheit $\Delta \tau$ ist, während welcher die in Wirklichkeit kontinuierlich sich ändernde Differenz $T - \theta$ als konstant angenommen wird. Die Gleichung $h(T - \theta) S \Delta \tau = - c \Delta T$, welche ergiebt

$$\frac{\Delta T}{\Delta \tau} = - \frac{hS}{c}(T - \theta),$$

wird desto genauer, je kleiner $\Delta \tau$ ist. Als Grenzwert erhalten wir den genauen Ausdruck $\frac{dT}{d\tau} = - \frac{hS}{c}(T - \theta)$. Dieser ergiebt $\frac{dT}{T - \theta} = - \frac{hS}{c} d\tau$. Hiernach ist

$$\int_{T_0}^{T} \frac{dT}{T - \theta} = - \frac{hS}{c} \int_0^{\tau} d\tau,$$

denn $\tau = 0$ entspricht $T = T_0$; durch Integration erhalten wir

$$lg \frac{T - \theta}{T_0 - \theta} = - \frac{hS}{c} \tau, \qquad \frac{T - \theta}{T_0 - \theta} = e^{-\frac{hS}{c}\tau}$$

und schliefslich

$$T = \theta + (T_0 - \theta) e^{-\frac{hS}{c}\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Bei $\tau = 0$ ist $T = T_0$; bei $\tau = \infty$ ergiebt sich $T = \theta$, d. h. die Temperatur des Körpers nähert sich asymptotisch der Temperatur θ des umgebenden Raumes. Setzt man $\theta = 0$, d. h. betrachtet man nur die Überschüsse T und T_0 der Temperatur des Körpers über die Temperatur des umgebenden Mediums, so erhält man an Stelle von (5)

$$T = T_0 e^{-\frac{hS}{c}\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die Formel (5) drückt auch das Gesetz der Erwärmung des Körpers aus, wenn dieser bei der Anfangstemperatur T_0 in ein Medium mit einer höheren Temperatur θ gebracht wird; in diesem Falle ist (5) in der Form

$$T = \theta - (\theta - T_0)\, e^{-\frac{hS}{c}\tau} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

zu schreiben.

Wenn es sich um Zahlenwerte der Gröfse h handelt, wird Q gewöhnlich in kleinen Kalorien, S in Quadratcentimetern und die Zeit τ in Minuten ausgedrückt; in diesem Falle wird h durch die Anzahl der kleinen Kalorien, welche von einem Quadratcentimeter Oberfläche in einer Minute abgegeben werden, gemessen. Durch Beobachtung der Temperatur des erkaltenden Körpers läfst sich h nach der Formel

$$h = \frac{c}{S\tau}\, lg \frac{T_0}{T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

die man leicht aus Formel (6) erhält, berechnen.

§ 3. Gesetz von Dulong und Petit. Bevor wir zur Besprechung der klassischen Versuche von Dulong und Petit über die Erkaltung der Körper übergehen, wollen wir den Begriff der Erkaltungsgeschwindigkeit V einführen. Die Temperatur T eines erkaltenden Körpers ist eine Funktion der Zeit τ, so dafs wir allgemein setzen können $T = f(\tau)$. Die Gröfse

$$V = -f'(\tau) = -\frac{dT}{d\tau} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

nennen wir die Erkaltungsgeschwindigkeit. Die Wärmemenge $\varDelta Q$, welche in der Zeit $\varDelta\tau$ abgegeben wird, ist gleich $\varDelta Q = \eta S \varDelta \tau$, s. (1) S. 308, wo η die gesuchte Gröfse darstellt und für welche das Newtonsche Gesetz die einfache Formel (2) S. 308 zuläfst. Die Gröfse η enthält in jedem Falle T und ändert sich deshalb in der Zeit $\varDelta\tau$; aus diesem Grunde wird die letzte Formel, in welcher η als von τ unabhängig gilt, desto genauer sein, je kleiner $\varDelta\tau$ ist. Als Grenzwert haben wir den genauen Ausdruck

$$\frac{dQ}{d\tau} = \eta S. \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

Die Gröfse $dQ : d\tau$ wird als der Wärmestrom bezeichnet, welcher vom Körper ausgeht. Andererseits ist offenbar

$$dQ = -c\,dT \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

wo c die Wärmekapazität des Körpers bedeutet; hiernach ist $-c\,dT = \eta S d\tau$, d. h.

$$V = -\frac{dT}{d\tau} = \frac{\eta S}{c} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

Diese letzte Formel ergiebt

$$\eta = \frac{c}{S} V = \frac{c}{S} \frac{dT}{d\tau} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Die gesuchte Gröfse η ist der Erkaltungsgeschwindigkeit V proportional. Für dQ erhalten wir den Ausdruck, s. (10)

$$dQ = c V d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

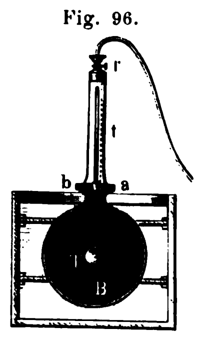
aufserdem ist der Wärmestrom mit der Erkaltungsgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$\frac{dQ}{d\tau} = c V \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

verbunden.

Die Formel (13) zeigt, dafs man beim Studium des Erkaltungsgesetzes der Körper die Erkaltungsgeschwindigkeit $V = dT : d\tau$ experimentell bestimmen kann. Diesen Weg schlugen auch Dulong und Petit ein. Der Apparat, den sie benutzten, ist in Fig. 96 abgebildet. In einem grofsen mit Wasser gefüllten Gefäfse befindet sich eine dünnwandige, von innen geschwärzte Kupferkugel B, deren Radius etwa 15 cm beträgt; diese ist mit einem cylindrischen Hals versehen, auf welchen der mittels der Röhre r mit einer Luftpumpe verbundene Glascylinder t gesetzt ist. In das Innere der Kugel wird das Reservoir T eines vorher stark erwärmten Thermometers, das wie jedes Thermometer seine eigene Temperatur zeigt, eingeführt. Dieses Reservoir stellte den Körper dar, dessen Erkaltung beobachtet wurde. Nachdem das Thermometer eingeführt, mit dem Cylinder t bedeckt und die Luft bis zu einem Druck von 2 bis 3 mm ausgepumpt war, beobachteten Dulong und Petit die Temperatur der erkaltenden Thermometerkugel. Sie glaubten, dafs der Einflufs der zurückgebliebenen Luft minimal sei, und dafs die beobachtete Erkaltung ausschliefslich von der Strahlung herrühre. Dies ist indes nicht richtig, da die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases von seiner Dichtigkeit unabhängig ist; weiter unten werden wir sehen, wie grofs der abkühlende Einflufs des bei diesen Versuchen in der Kugel B zurückgebliebenen Gases war. Nachdem Dulong und Petit die Erkaltung im „luftleeren Raum“ untersucht hatten, stellten sie Beobachtungen an, indem sie die Kugel B mit verschiedenen Gasen füllten und dabei den Druck und die Temperatur des Gases in weiten Grenzen variierten. Sie hofften auf diese Weise den Einflufs der Strahlung von dem Einflufs des umgebenden Gases völlig zu trennen. Die Temperatur T des erkaltenden Körpers

Fig. 96.



und die Temperatur θ der Hülle, welche der Temperatur des Wassers im grofsen Gefäfse gleich war, wurde (jede Minute) direkt beobachtet. Bezeichnen wir die Temperaturüberschüsse mit t, so dafs

$$t = T - \theta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit V bei verschiedenen θ und t verfuhren Dulong und Petit folgendermafsen. Die Formel (6), welche sich auf die Überschüsse bezieht, kann man in der Form

$$t = t_0 e^{-a\tau}$$

schreiben. Die grofsen beobachteten Überschüsse t werden jedoch nicht durch eine solche Funktion der Zeit τ ausgedrückt, da das Newtonsche Gesetz für grofse t nicht anwendbar ist. Dulong und Petit nahmen daher die rein empirische Formel

$$t = t_0 A^{-(\alpha\tau + \beta\tau^2)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

an und bestimmten nach den Beobachtungen für jeden einzelnen Versuch die Werte der drei Konstanten A, α und β. Die Formel (17) ergiebt

$$V = -\frac{dt}{d\tau} = (\alpha + 2\beta\tau)\, t_0\, lg\, A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

A, α und β sind bekannt, folglich kann die Geschwindigkeit V nach dieser Formel berechnet werden.

Zunächst untersuchten Dulong und Petit den Einflufs der Masse M und der Oberfläche S des erkaltenden Körpers. Sie bestimmten für drei Thermometerkugeln, deren Durchmesser 2, 4 und 7 cm betrugen, die Erkaltungsgeschwindigkeiten V_1, V_2 und V_3 in unverdünnter Luft, bei verschiedenen Überschüssen t von $t = 20^0$ bis $t = 100^0$. Es zeigte sich, dafs bei sämtlichen t das Verhältnis $V_1 : V_2 = 2{,}11$, das Verhältnis $V_1 : V_3$ aber $= 3{,}80$ ist. Hieraus folgt, dafs das Gesetz der Änderung von V in Abhängigkeit von t für alle drei Kugeln das gleiche war, d. h. dafs es von M und S unabhängig ist. In ähnlicher Weise verglichen sie die Erkaltungsgeschwindigkeiten V für verschieden geformte Thermometerreservoire, die mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt waren. Auch hier erwies es sich, dafs das Verhältnis der Geschwindigkeiten, bei einem und demselben Überschufs t, von diesem Überschufs unabhängig ist. So z. B. machte die Erkaltungsgeschwindigkeit V_1 einer mit Wasser gefüllten Kugel bei sämtlichen t nur 0,454 der Geschwindigkeit V_2 einer mit Quecksilber gefüllten Kugel aus. Als aber Dulong und Petit die Erkaltungsgeschwindigkeiten eines Glasreservoirs mit glänzender, unbedeckter Oberfläche und einer versilberten Glaskugel verglichen, zeigte es sich, dafs das Verhältnis der Erkaltungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen t nicht dasselbe war.

Aus dem Gesagten folgt, dafs die Erkaltungsgeschwindigkeit V

eines von Gas umgebenen Körpers in folgender Form dargestellt werden kann:

$$V = m\,[f(e,t,\theta) + \varphi(e,k,p,t,\theta)] \quad . \; . \; . \; . \quad (19)$$

wo m von der Masse M und von der Oberfläche S des erkaltenden Körpers und außerdem von der Form und Zusammensetzung desselben abhängt; e ist die Größe, welche die Art der Oberfläche charakterisiert (Glas, Silber u. s. w.), k hängt von der Art des Gases ab, p bedeutet den Druck des Gases. Das erste Glied in den Klammern muß theoretisch der Erkaltungsgeschwindigkeit im luftleeren Raume entsprechen, das zweite Glied ist gleich der Beschleunigung der Geschwindigkeit, welche durch das Vorhandensein von Gas hervorgerufen wird. In Wirklichkeit aber entspricht das erste Glied, welches von Dulong und Petit bestimmt wurde, der Erkaltungsgeschwindigkeit in einem Gase, dessen Spannkraft zwar nur 2 bis 3 mm beträgt, dessen Wärmeleitungsfähigkeit aber die nämliche ist wie die eines unverdünnten Gases.

Wir wenden uns nun den Versuchen von Dulong und Petit zu, welche in verdünnter Luft, oder wie sie sich ausdrückten, „in luftleerem Raume“ ausgeführt wurden. In nachstehender Tabelle sind die Resultate gegeben, welche bei der Bestimmung der Erkaltungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturüberschüssen $t = T - \theta$ und verschiedenen Temperaturen θ erhalten wurden.

Überschuß $t = T - \theta$	$\theta = 0$ V	$\frac{V_1}{V}$	$\theta = 20^0$ V_1	$\frac{V_2}{V_1}$	$\theta = 40^0$ V_2	$\frac{V_3}{V_2}$	$\theta = 60^0$ V_3
240°	10,69	1,16	12,40	1,16	14,35	—	—
220°	8,81	1,18	10,41	1,15	11,98	—	—
200°	7,40	1,16	8,58	1,16	10,01	1,15	11,64
180°	6,10	1,15	7,04	1,16	8,20	1,16	9,55
160°	4,89	1,16	5,67	1,17	6,61	1,16	7,68
140°	3,88	1,17	4,57	1,16	5,32	1,15	6,14
120°	3,02	1,17	3,56	1,17	4,15	1,17	4,84
100°	2,30	1,18	2,74	1,15	3,16	1,16	3,68
80°	1,74	1,15	1,99	1,16	2,30	1,18	2,73
10°	—	—	1,40	1,16	1,62	1,16	1,88

Diese Tabelle zeigt, daß die Erkaltungsgeschwindigkeit bei sämtlichen t um 1,16 wächst, wenn die Temperatur θ und folglich auch die Temperatur T um 20° zunimmt. Dies bedeutet, daß V in geometrischer Progression wächst, wenn θ in arithmetischer Progression zunimmt, und daß im Ausdruck $f(e,t,\theta)$, den wir suchen, der Faktor von der Form a^θ vorkommt. Außerdem hängt V von t ab, und deshalb wird V im Vakuum durch einen Aurdruck von der Form

$$V = \psi(t)\, a^{\theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

ausgedrückt. Da V um 1,16 mal gröfser wird. wenn θ um 20° zunimmt. so ist $a^{20} = 1,16$, wonach

$$a = \sqrt[20]{1.16} = 1,0077 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Die Abhängigkeit der Gröfse V von t, d. h. die Form der Funktion $\psi(t)$ ist von Dulong und Petit auf Grund folgender Erwägungen theoretisch bestimmt worden. Die Erkaltungsgeschwindigkeit V des Körpers ist die Differenz zwischen der Geschwindigkeit V_1, mit welcher die Wärmeenergie des Körpers sich dem umgebenden Äther mitteilt, und der Geschwindigkeit V_2, mit welcher die Wärmeenergie des Körpers wächst, die sich aus der strahlenden Energie der umgebenden Hülle bildet. V_1 ist eine Funktion von $T = t + \theta$. V_2 eine Funktion von θ; diese beiden Funktionen müssen von gleicher Art sein. d. h. man kann setzen

$$V = F(t + \theta) - F(\theta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

denn V ist $= 0$ bei sämtlichen θ, wenn $t = 0$ ist. Vergleicht man dieses mit (20), so ergiebt sich $F(t + \theta) - F(\theta) = \psi(t)\, a^{\theta}$. Bei $\theta = 0$ haben wir $F(t) - F(0) = \psi(t)$. Subtrahiert man dieses vom Vorhergehenden, so erhält man

$$F(t + \theta) - F(t) - F(\theta) + F(0) = \psi(t)\,(a^{\theta} - 1).$$

Wenn θ und t vertauscht werden, so erhält man

$$F(\theta + t) - F(\theta) - F(t) + F(0) = \psi(\theta)\,(a^{t} - 1).$$

Die linken Seiten der beiden letzten Gleichungen sind gleich, folglich ist

$$\psi(t)\,(a^{\theta} - 1) = \psi(\theta)\,(a^{t} - 1) \quad \text{oder} \quad \frac{\psi(t)}{a^{t} - 1} = \frac{\psi(\theta)}{a^{\theta} - 1}.$$

Da die Gröfsen θ und t völlig willkürlich sind. so ist es klar, dafs bei sämtlichen Werten der veränderlichen Gröfse t dieser Bruch einen und denselben Wert besitzt, d. h., dafs $\frac{\psi(t)}{a^{t} - 1} = A$, wo A eine konstante Zahl ist. Somit ist $\psi(t) = A\,(a^{t} - 1)$ und folglich, s. (20).

$$V = A\, a^{\theta}(a^{t} - 1) = A\,(a^{T} - a^{\theta}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

wo A von der Form, Masse und Zusammensetzung des erkaltenden Körpers und von der Gröfse und der Art (Gröfse e) seiner Oberfläche abhängt. Die Formel (23) drückt das sogen. Gesetz von Dulong und Petit aus.

Betrachten wir nun die Versuche der Erkaltung in einem mit Gas gefüllten Raume. Die Erkaltungsgeschwindigkeit V besteht in diesem Falle aus zwei Teilen

$$V = V_1 + V_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

von denen der erste Teil gleich ist dem vorhingefundenen V_1, d. h.

$$V_1 = A a^\theta (a^t - 1) = A (a^T - a^\theta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Den zweiten Teil haben wir in der Formel (19) symbolisch folgendermafsen ausgedrückt:

$$V_2 = m \varphi (e, k, p, t, \theta) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie oben. Zur Bestimmung der Gröfse V_2 beobachteten Dulong und Petit die Erkaltungsgeschwindigkeit V im Gase unter denselben Bedingungen, d. h. bei denselben Werten von A und θ, bei denen vorher die Geschwindigkeit V_1 im „luftleeren Raume" bestimmt worden war. Indem sie V_1 von V substrahierten, erhielten sie die Geschwindigkeit V_2.

Aus den Beobachtungen mit einer unbedeckten Glaskugel und einer versilberten Kugel fanden sie für V_2 in beiden Fällen gleiche Werte. Hieraus folgt, dafs V_2 von e unabhängig ist: die abkühlende Wirkung des Gases hängt nicht von der Art der Oberfläche des Körpers ab. Wenn die vorläufigen Versuche zeigten, dafs V von e unabhängig ist, so erklärt sich dies daraus, dafs V_1 von e abhängt, und dafs der Faktor A sich mit der Änderung des Strahlungsvermögens der Oberfläche des Körpers ändert.

Weitere Versuche ergaben, dafs die Geschwindigkeit V_2 bei gegebenem Überschufs t von θ unabhängig ist, wie aus nachstehender Zusammenstellung der Gröfsen V_2 ersichtlich ist:

t	$\theta = 20^0$	$\theta = 40^0$	$\theta = 60^0$	$\theta = 80^0$
200°	5,48	5,46	—	—
160°	4,17	4,16	4,20	4,13
120°	2,90	2,90	2,94	2,88
80°	1,77	1,73	1,71	1,78
60°	1,23	1,19	1,18	1,20

An Stelle von Formel (26) kann man jetzt schreiben

$$V_2 = m \varphi (k, p, t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

Ferner bestimmten Dulong und Petit die Geschwindigkeit V_2 bei verschiedenen Drucken p des Gases. Es erwies sich, dafs bei sämtlichen Überschüssen t die Geschwindigkeit V_2 um 1,36 mal gröfser wird, wenn der Druck p 2 mal gröfser wird und wenn das umgebende Gas Luft ist. Geht p in $p' = 2^n p$ über, so verwandelt sich V_2 in $V'_2 = (1{,}36)^n V_2$. Dies ergiebt

$$lg \frac{p'}{p} = n\, lg\, 2, \quad lg \frac{V'_2}{V_2} = n\, lg\, 1{,}36.$$

oder

$$lg \frac{V_2'}{V_2} = \frac{lg\, 1{,}36}{lg\, 2}\, lg \frac{p'}{p} = 0.45\; lg \frac{p'}{p} = lg \left(\frac{p'}{p}\right)^{0{,}45}.$$

Hiernach ist $\frac{V_2'}{V_2} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{0.45}$. d. h. die Erkaltungsgeschwindigkeiten sind der Potenz 0.45 der Spannkraft der Luft proportional.

Es ist also im allgemeinen

$$V_2 = m\, \psi\, (k,\, t)\, p^c \quad \ldots \ldots \quad (28)$$

wo c sich jedoch als von k, d. h. von der Art des Gases abhängig erwies. Dulong und Petit fanden folgende Werte für den Exponenten c:

	c		c
Luft	0.45	Kohlensäure	0.517
Wasserstoff	0.38	Äthylen	0,501

Schliefslich haben Dulong und Petit noch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit V_2 von dem Überschufs $t = T - \theta$ untersucht. Es zeigte sich, dafs die Geschwindigkeit V_2 2,35 mal gröfser wird, wenn t 2 mal gröfser wird. Wie in dem vorhergehenden Falle, schliefsen wir hieraus, dafs V_2 der $n$ten Potenz des Überschusses t proportional ist, wobei $n = \frac{lg\, 2{,}35}{lg\, 2} = 1{,}232$. Es erwies sich, dafs dieser Exponent von der Art des Gases nicht abhängt. Als Endresultat erhalten wir jetzt

$$V_2 = B p^c t^{1{,}232} \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

wo B und c von der Art des Gases abhängig sind und aufserdem B von der Masse, Form und Zusammensetzung des erkaltenden Körpers abhängt. Substituiert man (25) und (29) in (24), so erhält man schliefslich

$$V = A a^\theta (a^t - 1) + B p^c t^{1{,}232} \quad \ldots \ldots \quad (30)$$

wo $a = 1{,}0077$ ist; auf die Abhängigkeit der Gröfsen B und c von verschiedenen Umständen haben wir soeben hingewiesen; der Koeffizient A hängt nicht von der Art des Gases ab, ist aber dafür von der Art der Oberfläche des erkaltenden Körpers abhängig.

Die Wärmemenge Q, welche von einem Körper in einer Zeiteinheit abgegeben wird, ist gleich $Q = cV$, wo c die Wärmekapazität des Körpers bedeutet und V als konstant in der Zeiteinheit angenommen wird; die Wärmemenge q, welche von einer Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit im luftleeren Raume abgegeben wird, ist gleich

$$q = \frac{Q}{S} = \frac{cV}{S} = \frac{Ac}{S}\,(a^T - a^\theta) = m\,(a^T - a^\theta) \quad . \; . \quad (31)$$

wo $T = \theta + t$ wie vorhin die Temperatur des Körpers bedeutet. Pouillet fand für eine mit Rufs bedeckte Oberfläche $m = 1{,}146$.

Ferrel berechnete, gestützt auf die Versuche von Nichol, $m = 1{,}085$. Weiter unten werden wir sehen, dafs diese Zahlen zu grofs sind.

Die Versuche von Dulong und Petit sind von vielen Forschern kritisch untersucht worden, wobei es sich zweifellos erwies, dafs die Formel (30) kein Naturgesetz ausdrückt, und dafs man ihr nur die Bedeutung einer empirischen Formel beimessen kann. De la Provostaye und Desains waren die ersten, welche die Versuche von Dulong und Petit wiederholten; sie untersuchten die Erkaltung versilberter, vergoldeter, geschwärzter und unbedeckter Glasreservoire von Thermometern. Aufserdem wechselten sie die Form des Gefäfses, in welchem die Erkaltung erfolgte. Sie fanden, dafs der Faktor A, welcher für unbedecktes Glas thatsächlich konstant ist, bei bedecktem Glas von der Temperatur abhängt. So z. B. erhielten sie für ein versilbertes Reservoir $A = 0{,}00870$ bei 150° und $A = 0{,}01090$ bei 63°. Der Faktor B ist für verschiedenartige Oberflächen nicht völlig gleich. Von besonderer Wichtigkeit ist ihre Entdeckung, dafs die abkühlende Wirkung des Gases bei schwachen Drucken p nicht proportional p^c bleibt. Es giebt zwei Drucke p_1 und p_2, innerhalb deren diese Wirkung konstant ist, d. h. von p nicht abhängt; die Gröfsen p_1 und p_2 sind je nach der Form und den Dimensionen des Raumes, in welchem die Erkaltung vor sich geht, verschieden.

Mit der Untersuchung der Anwendbarkeit der Formel von Dulong und Petit, sowie mit der Kritik derselben haben sich Hopkins, Soret, Wilhelmy, Draper, Mac Ferlane, Ericson, Langley, Violle, Grätz, Narr, Jamin und Richard, Rivière, besonders aber Stefan und in letzter Zeit Compan beschäftigt. Einige von diesen Forschern haben die Formel von Dulong und Petit als Ausdruck des Erkaltungsgesetzes, andere dagegen nur den ersten Teil der Formel untersucht, den sie als Ausdruck eines gewissen Strahlungsgesetzes betrachteten.

So z. B. stellte Draper Messungen der Strahlung eines durch elektrischen Strom erhitzten Metalldrahtes an und fand, dafs die Strahlung bei 800°, 1200° und 1600° sich verhält wie 1 : 5 : 16, während das Gesetz von Dulong und Petit das Verhältnis 1 : 21,5 : 462,2 ergeben würde. Die wichtigste kritische Untersuchung haben die Versuche von Dulong und Petit von Stefan erfahren, welcher die Aufmerksamkeit auf den Einflufs der Wärmeleitung des bei den Versuchen innerhalb des Gefäfses im sog. luftleeren Raume zurückgebliebenen Gases lenkte. Stefan berechnete, der wievielste Teil der von Dulong und Petit im luftleeren Raume beobachteten Gröfse V durch die Wärmeleitung des im Gefäfs zurückgebliebenen Gases bedingt wurde; er benutzte hierbei eine Formel, die im folgenden Kapitel entwickelt werden wird. Die Resultate seiner Berechnungen sind für zwei Beobachtungsreihen von Dulong und Petit in nachstehender Tabelle

angeführt; diese Beobachtungen bezogen sich auf Glas und Silber bei $\theta = 20^0$, so dafs die Zahlen der zweiten Spalte mit denjenigen in der vierten Spalte der auf S. 313 gegebenen Tabelle identisch sind. Die Zahlen der dritten Spalte beziehen sich auf ein versilbertes Reservoir. In der vierten Spalte sind die Erkaltungsgeschwindigkeiten gegeben, welche durch die Wärmeleitung des Gases bewirkt werden und offenbar für beide Oberflächen die gleichen sind. In den beiden letzten Spalten sind die korrigierten Erkaltungsgeschwindigkeiten, welche dem thatsächlich luftleeren Raume entsprechen würden, enthalten.

Es ergiebt sich bei $\theta = 20^0$:

Temperaturüberschufs t	V, beobachtet von Dulong und Petit		Korrektion	Wahre V im luftleeren Raume	
	Glas	Silber		Glas	Silber
240°	12,40	2,18	0,99	11,41	1,19
200°	8,58	1,53	0,79	7,79	0,74
160°	5,67	1,02	0,61	5,06	0,41
120°	3,56	0,62	0,44	3,12	0,18
100°	2,74	0,47	0,36	2,38	0,11
80°	1,99	0,34	0,28	1,71	0,06
60°	1,40	0,24	0,20	1,20	0,04

Für Glas erreicht die Korrektion 16 Proz., für Silber schwankt sie zwischen 45 und 84 Proz., d. h. der gröfsere Teil der beobachteten Erkaltung wurde durch die Wärmeleitung des im Gefäfse zurückgebliebenen Gases bewirkt! Auf weitere Details der kritischen Untersuchung der Versuche von Dulong und Petit durch Stefan gehen wir hier nicht ein. Die Versuche von Crookes (s. weiter unten den Abschnitt über die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase) zeigen noch deutlicher den Einflufs, welchen selbst Spuren des den erkaltenden Körper umgebenden Gases ausüben.

Die Mehrzahl der auf S. 317 erwähnten Forscher hat sich gegen die Anwendbarkeit der Formel von Dulong und Petit, sowie auch dagegen ausgesprochen, dafs die erste Hälfte derselben als Ausdruck eines Strahlungsgesetzes gelten kann. Nach der Ansicht von Grätz kann dieses Gesetz sogar bei niedrigen Temperaturen nicht als anwendbar gelten. Violle hat eine grofse Zahl von Untersuchungen der Strahlung glühender Körper angestellt. In einer seiner Arbeiten hielt er es für möglich, die Formel von Dulong und Petit beizubehalten, mit der Einschränkung jedoch, dafs die Gröfse a als eine gewisse Funktion des Überschusses t anzusehen sei, so dafs bei $t = 800^0$ die Gröfse $a = 1{,}0233$, bei $t = 1775^0$ bereits $a = 1{,}0144$ betrug.

Sehr eingehende Untersuchungen hat in letzter Zeit Compan

(1902) angestellt. Eine Kupferkugel von 2 cm Durchmesser hing an den Drähten eines in ihr befindlichen Thermoelementes inmitten eines kugelförmigen Gefäfses von 8,3 oder 16 cm Durchmesser aus Glas, oder von 14,5 cm Durchmesser aus Metall. Dies Gefäfs taucht in ein Kältebad von schmelzendem Eis, Kohlensäureschnee oder flüssiger Luft. Die Erwärmung geschah durch Konzentration der Strahlen eines elektrischen Lichtbogens auf der Oberfläche der Metallkugel. Compan fand, dafs die Dulong-Petitsche Formel (30) in weiten Grenzen das Gesetz der Abkühlung ausdrückt, wenn man $c = 0{,}45$ und $b = 1{,}232$ setzt, in grofsem Glasgefäfs beobachtet, und den Druck zwischen 759 mm und 15 mm variiert; die Temperaturdifferenz zwischen Kugel und Hülle kann von 0° bis 280° variieren. Ist der Druck kleiner als 15°, so werden b und c gröfser. In der kleineren Glashülle sind $b = 1{,}154$ und $c = 0{,}30$; in dem Metallgefäfs sind $b = 1{,}232$ und $c = 0{,}45$. Bei äufserster Verdünnung ist die Dulong-Petitsche Formel von 0° bis 200° gültig.

§ 4. Formeln von Stefan, Lorenz, Rosetti, Violle, Tereschin u. a. Erkaltung von festen Körpern in Flüssigkeiten. In Bd. II haben wir bereits auf verschiedene Formeln für die Strahlungsgesetze hingewiesen. Diese Formeln stellen auch die Gesetze der Erkaltung der Körper im luftleeren Raume dar. Wir geben hier eine vollständigere Übersicht der Formeln, welche die Gesetze der Erkaltung der Körper ausdrücken sollen. Die Bezeichnungen T und θ bedeuten die absoluten Temperaturen des Körpers und der Hülle.

Die Stefansche Formel für die von einer Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit ausgestrahlte Wärmemenge q lautet

$$q = \sigma (T^4 - \theta^4) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

in welcher, wie in (31), T die absolute Temperatur des Körpers, θ die des umgebenden Raumes oder genauer der umgebenden Hülle bedeutet. Wir sehen, dafs nach Stefan die Gröfse q der Differenz der vierten Potenzen der absoluten Temperaturen des Körpers und der Hülle proportional ist. Ist θ klein im Vergleich mit T, so kann auch

$$q = \sigma T^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32,\text{a})$$

gesetzt werden. Die Anwendbarkeit der Stefanschen Formel ist von Boltzmann, Galizyn, Grätz, Schneebeli, Schleiermacher, Bottomley, Ferrel, Rivière u. a. untersucht worden. Hierher gehört auch die mehr theoretische Arbeit von Christiansen. Lummer und Pringsheim zeigten (1897), dafs die Stefansche Formel völlig genau das Gesetz der Strahlung (Erkaltung im luftleeren Raum) für einen absolut schwarzen Körper ausdrückt (s. Bd. II).

Wir beschränken uns weiterhin auf die Wiedergabe folgender Formeln:

Ferrel: $q = \sigma(T^n - \theta^n)$, wo n zwischen 3,6 und 4,2 schwankt.
Rosetti: $q = a\,T^2(T - \theta) - b\,(T - \theta)$.
H. F. Weber: $q = A\,(e^{aT}\,T - e^{a\theta}\,\theta)$.
Edler: $q = A\,(T - \theta)\,e^{a(T-\theta)}$.
Tereschin hat zwei Formeln vorgeschlagen:

$$q = A\,e^{aT}(T^4 - \theta^4).$$
$$q = B\,e^{aT^2}(T^4 - \theta^4).$$

Kompliziertere Formeln sind von Violle in Vorschlag gebracht worden.

Alle diese Formeln beziehen sich auf die Erkaltung im luftleeren Raume, da sie, wie gesagt, die Gesetze der Strahlung ausdrücken. Formeln, welche wirkliche Gesetze der Erkaltung ausdrücken und der Formel (30) von Dulong und Petit analog sein würden, sind von Wilhelmy, Oberbeck, Lorenz und Tereschin vorgeschlagen worden. Die Wilhelmysche Formel ist sehr kompliziert; die Formel von Lorenz lautet

$$q = \sigma(T^4 - \theta^4) + \lambda(T - \theta)^{\frac{5}{4}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

wo λ von der Form und den Dimensionen des erkaltenden Körpers abhängig ist; sie unterscheidet sich von der Stefanschen Formel (32) durch das zweite Glied.

Tereschin schlug folgende zwei Formeln vor:

$$q = A\,e^{aT}(T^4 - \theta^4) + a\,(T - \theta)^{\frac{5}{4}},$$
$$q = B\,e^{aT^2}(T^4 - \theta^4) + b\,(T - \theta)^{\frac{5}{4}}.$$

Lees (1889) hat die Potenz $\frac{5}{4}$ durch die fast gleichwertige 1,26 ersetzt. R. Wagner (1902) fand, dafs die Formel von Lorenz nicht haltbar sei, da der Exponent je nach den Verhältnissen ein verschiedener ist. Für den praktischen Gebrauch empfiehlt er die rein empirische Formel

$$q = \lambda\,\{(T - \theta) + a\,(T - \theta)^2\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Da das erste Glied in der Formel von Lorenz nur für den absolut schwarzen Körper gilt, so ist es klar, dafs die zweigliederige Formel (33) unmöglich das Erkaltungsgesetz für einen beliebigen Körper ausdrücken kann.

Alle bisher betrachteten Formeln bezogen sich auf den Fall, dafs der erkaltende feste Körper sich in luftleerem Raume oder in ruhender Luft befindet.

Die Erkaltung in einem Luftstrom (Wind) hat Oberbeck (1895) experimentell, Lorenz (1881) und Boussinesq (1902) für

gewisse Spezialfälle theoretisch untersucht. Oberbeck findet für einen vertikalen Draht in horizontalem Luftstrom die Erkaltungsgeschwindigkeit proportional der Geschwindigkeit und der Dichte der Luft.

Die Erkaltung fester Körper in Flüssigkeiten ist ebenfalls von Oberbeck, Lorenz und besonders Boussinesq theoretisch untersucht worden. Der letztere findet, dafs in einer ruhenden Flüssigkeit für einen festen Körper von beliebiger Form

$$q = A\,\gamma^{0,233}\,k^{0,533}\,c^{0,467}\,(T - \theta)^{1,233}$$

sei, wo γ der Ausdehnungskoeffizient, k die Wärmeleitung (siehe das nächste Kapitel), c die Wärmekapazität der Flüssigkeit bedeuten. Strömt die Flüssigkeit parallel einer ebenen Oberfläche des Körpers, so ist q proportional der Quadratwurzel aus der Geschwindigkeit der Flüssigkeit. In einer neueren theoretischen Untersuchung fand Boussinesq (1904), dafs die abkühlende Wirkung einer strömenden Flüssigkeit auf einen Cylinder, dessen Achse senkrecht ist zur Richtung des Stromes, proportional ist der Quadratwurzel aus der Wärmeleitung, der Quadratwurzel aus der Wärmekapazität und der Quadratwurzel aus der Geschwindigkeit der Flüssigkeit und proportional der Differenz der Temperaturen von Flüssigkeit und Cylinder. Für einen Cylinder von elliptischem Querschnitt ist die abkühlende Wirkung unabhängig von der Richtung des Stromes und proportional der Quadratwurzel aus der Summe der Halbachsen des elliptischen Querschnittes.

Experimentelle Untersuchungen über die Erkaltung in ruhender Flüssigkeit sind von Grove (1845) und Dalander (1876), in strömender Flüssigkeit von Ser (1888), Stanton (1897) und Rogowski (1903) ausgeführt worden. Die sich vielfach widersprechenden Resultate dieser Untersuchungen ergeben nach keiner Richtung ein endgültiges Resultat.

§ 5. Zahlenwerte für die Erkaltungsgeschwindigkeit.

Mac Ferlane hat die Erkaltung einer kupfernen Kugel von 4 cm Durchmesser untersucht, welche in einem Gefäfse plaziert war, zwischen dessen Doppelwänden sich Wasser von Zimmertemperatur befand. Die Kugel war von feuchter Luft bei normalem Drucke umgeben; die Temperatur wurde mittels eines Thermoelements gemessen.

Für die Wärmemenge q, welche in einer Minute von einem Quadratcentimeter Oberfläche abgegeben wird, wenn die Differenz der Temperaturen des Körpers und der Hülle gleich t^0 ist, fand er folgende in kleinen Kalorien ausgedrückte Zahlenwerte für die polierte und für die geschwärzte Oberfläche der kupfernen Kugel:

t	Polierte Oberfläche	Geschwärzte Oberfläche	Verhältnis
5°	0,010 68 × 5	0,015 12 × 5	0,707
10°	0,011 16 × 10	0,015 96 × 10	0,699
20°	0,012 06 × 20	0,017 34 × 20	0,695
30°	0,012 72 × 30	0,018 36 × 30	0,693
40°	0,013 20 × 40	0,019 14 × 40	0,693
60°	0,013 96 × 60	0,019 68 × 60	0,690

Analoge Versuche sind von Nichol und Bottomley ausgeführt worden. Schreibt man q in der Form $q = ht$, so wächst die Gröfse h mit steigender Temperatur. Die Formeln von Dulong und Petit führen zu demselben Resultate. Wir haben in Bd. II das Resultat der Versuche von Stefan und Christiansen über den Wärmeverlust der Oberfläche eines mit Rufs bedeckten und in sehr verdünnter Luft befindlichen Körpers angeführt. Diese Versuche ergeben folgende Zahlenwerte für die Koeffizienten m und σ in den Formeln (31) und (32): $m = 0{,}8670$, $\sigma = 7{,}26 \times 10^{-11}$. Wir bezeichnen jetzt mit h_T die Anzahl der kleinen Kalorien, welche in einer Minute von einem Quadratcentimeter einer geschwärzten Oberfläche bei T^0 abgegeben werden, wenn die Differenz t der Temperaturen des Körpers und der Hülle $t = T - \theta = 1^0$ ist. Die oben angeführten Werte von m und σ ergeben für h_T folgende Zahlen:

T	Dulong und Petit	Stefan
$0^0\ h_0 =$	0,005 876	0,006 625
$30^0\ h_{30} =$	0,083 39	0,008 015
$100^0\ h_{100} =$	0,014 27	0,015 00
$\frac{h_{100}}{h_0} =$	2,153 4	2,553

Die von Mac Ferlane in nicht verdünnter Luft ausgeführten Versuche ergeben ungefähr doppelt so grofse Werte.

Litteratur.

Ausführliche Litteraturangaben über die Frage der Erkaltung findet man in der Schrift von:

S. Tereschin: Zur Frage der Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur. St. Petersburg 1898; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (russ.) **29**, 169, 225, 277, 1897; **30**, 15, 1898.

Weniger vollständige Hinweise finden sich in den Abhandlungen:

Ferrel: Sill. Journ. (3) **38**, 3, 1889; **39**, 137, 1890.

O. **Chwolson**: Über den gegenwärtigen Stand der Aktinometrie. Beilage z. 69 Bd. der Sapiski d. K. Akad. d. Wiss., Nr. 4. St. Petersburg 1892 (russ.); Repert. f. Meteorologie XV, Nr. 1, 1892.

Zu § 2.

Newton: Opuscula Mathematica **2**, 423; Lausanae et Genevae, 1744.

Zu § 3.

Dulong et Petit: Ann. chim. et phys. **7**, 113, 225, 1817; Schweiggers Journ. **25**.
Pouillet: Compt. rend. **7**, 39, 1838; Taylors Sc. Memoirs **4**.
I. **Nichol**: Proc. R. Soc. Edinb. 1869/70, p. 207.
Ferrel: Bull. philosoph. Soc. of Washington **5**, 83, 1883; Sill. Journ. **38**, 3, 1889.
De la Provostaye et Desains: Ann. chim. et phys. (3) **12**, 129, 1844; **16**, 337, 1846; **22**, 358, 1848; Compt. rend. **38**, 440, 1854; Pogg. Ann. **68**, 235, 1846; **69**, 367, 1846.
Hopkins: Phil. Trans. 1868, p. 379.
Soret: Arch. Sc. phys. (2) **44**, 220; **45**, 222, 1872; **52**, 89; **55**, 217, 1876; (3) **1**, 86, 1879.
Wilhelmy: Pogg. Ann. **84**, 119, 1851.
Draper: Scientif. Memoirs, p. 44.
MacFerlane: Proc. R. Soc. **32**, 465, 1875.
Ericson: Contribution to the Centennial exhibition, 1872, p. 49; Nature p. 106, 1872.
Langley: Nat. Acad. of Philadelphia, Oct. 1876.
Violle: Compt. rend. **88**, 171, 1879; **92**, 866, 1204, 1881; **96**, 1033, 1883; **105**, 163, 1883; Journ. de phys. (3) **1**, 298, 1893.
Grätz: W. A. **11**, 923, 1880.
Narr: Pogg. Ann. **142**, 123, 1871.
Jamin et Richard: Compt. rend. **75**, 105, 453, 1872.
Rivière: Compt. rend. **95**, 452, 1882.
Stefan: Wien. Ber. **79**, II, 391, 1879.
Compan: Compt. rend. **136**, 813, 1202, 1901; Journ. de phys. (4) **1**, 708, 1902; Ann. de chim. et de phys. (7) **26**, 488, 1902.

Zu § 4.

Stefan: Wien. Ber. **79**, II, 391, 1879; Journ. de phys. **10**, 317, 1881.
Boltzmann: W. A. **22**, 31, 291, 1884.
Galizin, Fürst: W. A. **47**, 479, 1892; Phil. Mag. (5) **35**, 1893.
Grätz: W. A. **11**, 913, 1880; **36**, 857, 1889.
Schneebeli: W. A. **22**, 432, 1884.
Schleiermacher: W. A. **26**, 287, 1885; **34**, 630, 1888; **36**, 349, 1889.
Bottomley: Proc. R. Soc. **42**, 357, 1887; Phil. Trans. **178**, 429, 1887; **184**, 591, 1893.
Ferrel: Sill. Journ. (3) **38**, 1889; **39**, 132, 1890.
Rivière: Compt. rend. **95**, 452, 1882; Journ. de phys. (2) **3**, 473, 1884.
Christiansen: W. A. **19**, 267, 1883.
Lummer u. Pringsheim: W. A. **63**, 395, 1897.
Rosetti: Atti d. R. Ac. d. Lincei (3) **2**, 64, 174, 1878; Ann. chim. et phys. (5) **17**, 177, 1879.
H. F. **Weber**: Berl. Ber. 1888 (2), S. 565, 930.
Edler: W. A. **40**, 531, 1890.

S. Tereschin: l. c. S. 95; Iswestija d. St. Petersb. Technol. Instit. 1893, S. 253; 1897, S. 1.
Wilhelmy: Pogg. Ann. **84**, 119, 1851.
Oberbeck: W. A. **7**, 271, 1879.
Lorenz: W. A. **13**, 422, 582, 1881.
S. Tereschin: l. c. S. 147.
R. Wagner: Dissert. Zürich 1902; Beibl. **27**, 534, 1903.
Lees: Phil. Mag. (5) **7**, 429, 1889.
Lorenz: W. A. **13**, 422, 582, 1881.
Oberbeck: W. A. **7**, 271, 1879; **56**, 397, 1895.
Boussinesq: Compt. rend. **132**, 1382, 1901; **133**, 257, 1901; **138**, 1134, 1189, 1904; Journ. de phys. (4) **1**, 65, 71, 1902.
Grove: Pogg. Ann. **71**, 194, 1847; **78**, 366, 1849; **80**, 366, 1849.
Dalander: Öf. K. Vetensk. Ak. Förhandl. Stockholm **33**, 29, 1876.
Ser: Traité de phys. industrielle **1**, 160, 1888.
Stanton: Trans. R. Soc. Lond. **190**, A. 67, 1897.
Rogoffski: Dissert. St. Petersburg 1903; Compt. rend. **136**, 1391, 1903.

Zu § 5.

MacFerlane: Proc. R. Soc. **20**, 90, 1871; Phil. Mag. (4) **43**, 1872.
Nichol: Proc. R. Soc. Edinb. 1869—70, p. 207.
Bottomley: Phil. Trans. **178**, 429, 1887.

Siebentes Kapitel.

Wärmeleitung.

§ 1. Einleitung. Der Vorrat von Wärmeenergie verschiedener sich berührender Körper oder verschiedener Teile eines und desselben Körpers bleibt unverändert, wenn diese Körper oder diese Teile eines und desselben Körpers die gleiche Temperatur haben und wenn dieser Vorrat von Energie nicht zu irgend einer Arbeitsleistung verwendet wird. Bei unseren weiteren Betrachtungen wird stets vorausgesetzt, dafs ein solcher Energieverbrauch nicht stattfindet. Eine Ausnahme bildet die Oberfläche der Körper, an der, wie wir im Bd. II gesehen haben, ein beständiger Verlust an Wärmeenergie, welche in strahlende Energie übergeht, und gleichzeitig eine Absorption der von den umgebenden Körpern abgegebenen strahlenden Energie und eine Umwandlung derselben in Wärmeenergie stattfindet. Wir sahen, dafs nur die Differenz zwischen der abgegebenen und absorbierten Energie direkt beobachtet werden kann, und nur diese werden wir als Wärmeenergie ansehen, welche an der Oberfläche des Körpers verloren oder gewonnen wird, falls jene Differenz nicht gleich Null ist.

Der Vorrat an Wärmeenergie bleibt in einem gegebenen Körper

oder in einem gegebenen Teile des Körpers nicht konstant, wenn die sich berührenden Körper oder Teile eines und desselben Körpers eine verschiedene Temperatur, d. h. eine verschiedene mittlere lebendige Kraft der Bewegung der Moleküle besitzen. In diesem Falle findet eine Fortpflanzung der Wärmeenergie von der mehr erwärmten zur weniger erwärmten Stelle statt; es entsteht, bildlich ausgedrückt, ein Strom von Wärmeenergie in der Richtung, in der die Temperaturen abnehmen. Diese Erscheinung der Fortpflanzung der Wärme oder des Wärmestromes wird innere Wärmeleitung oder einfach Wärmeleitung genannt.

Denken wir uns eine durch einen Körper gelegte Ebene, und sei σ die Fläche eines kleinen begrenzten Teiles dieser Ebene. Wenn ein kleiner, von der einen Seite direkt an σ anstofsender Teil des Körpers (so dafs σ zu der Oberfläche dieses Teiles gehört) im Laufe der Zeit τ die Wärmeenergie q von einem benachbarten kleinen Teile des Körpers erhält, welcher von der anderen Seite an σ stöfst, so läfst sich dies in folgende Worte fassen: die Wärmemenge q strömte durch den Teil σ der Ebene, in senkrechter Richtung zu dieser Ebene.

Man kann sich den Mechanismus der inneren Fortpflanzung der Wärmeenergie, d. h. den Mechanismus der Wärmeleitung zweifach vorstellen. Die Fortpflanzung der Wärme, d. h. der Bewegungsenergie der Moleküle, kann direkt als Folge ununterbrochener Zusammenstöfse der Moleküle geschehen. Wenn die Bewegungsenergie in benachbarten Schichten des Körpers verschieden ist, so bedingt das ununterbrochene Zusammenstofsen der Moleküle eine Vergröfserung der Energie in derjenigen Schicht, in der sie geringer ist, und umgekehrt, eine Verringerung der Energie in der Schicht, wo sie gröfser ist.

Die Fortpflanzung der Wärme kann jedoch auch auf andere Weise, und zwar auf dem Wege intramolekularer Radiation vor sich gehen. Jedes Molekül im Innern des Körpers giebt seine Energie ununterbrochen an den umgebenden Äther, welcher den Zwischenraum zwischen den Molekülen erfüllt, ab, indem es in demselben Ströme strahlender Energie hervorruft; gleichzeitig wird der Verlust an Bewegungsenergie des Moleküls beständig durch Ströme der von den benachbarten Molekülen ausgehenden strahlenden Energie ausgeglichen. Die Bewegungsenergie der Moleküle bleibt unverändert, wenn die durchschnittliche Energie aller benachbarten Moleküle eine und dieselbe ist, d. h. wenn die Moleküle die gleiche Temperatur besitzen. Bei ungleichmäfsiger Verteilung der Temperatur findet eine allmähliche Fortpflanzung der Energie statt. Nehmen wir an, dafs ein Stab an einem Ende erwärmt wird und es seien A und B zwei benachbarte Schichten von Molekülen, welche sich in den betreffenden Querschnitten des Stabes befinden. Ist nun die Energie der Moleküle in der Schicht A gröfser als in der Schicht B, so wird letztere durch einen Strom strahlender

Energie von A her getroffen, welcher intensiver ist, als der von B nach A gehende Strom. Demzufolge mufs die Energie der Moleküle der Schicht B gröfser werden, d. h. die Energie der Moleküle der nächsten benachbarten Schicht C übertreffen. Zwischen den Schichten B und C wiederholt sich dann derselbe Vorgang, wie zwischen den Schichten A und B, d. h. es entsteht eine Vergröfserung der Energie der Moleküle in der Schicht C u. s. w.

Viele Forscher haben es versucht, eine genauere Theorie derjenigen inneren Vorgänge aufzustellen, welche die Wärmeleitung begleiten oder hervorrufen. So hat z. B. H. F. Weber (1880) die Ansicht ausgesprochen, dafs die Wärmeleitung in durchsichtigen, nichtmetallischen Flüssigkeiten durch Atombewegung, in Metallen dagegen und besonders in Quecksilber durch Strahlung geschehe. Auch Puschl (1894) unterscheidet zwei gleichzeitig stattfindende Arten von Wärmeleitung: Übertragung von kinetischer (Atombewegung) und von aktinischer (Ätherbewegung) Wärme. Eine eigentümliche Theorie der Wärmeleitung rührt von Wiedeburg (1900) her; dieselbe ist eng verknüpft mit der von demselben Forscher aufgestellten Theorie der Thermoelektrizität.

Es läfst sich nicht entscheiden, auf welchem von diesen beiden Wegen die innere Fortpflanzung der Wärme stattfindet; möglicherweise erfolgt sie auf beiden Wegen gleichzeitig. Indes, auf welche Weise auch die Fortpflanzung der Energie von der Stelle der energischeren Bewegung zu Stellen weniger energischer Bewegung vor sich gehen mag — die Thatsache der überall und stets von selbst vor sich gehenden Fortpflanzung kann als einfachstes Beispiel des Bestrebens nach gleichmäfsig ungeordneter Verteilung der Bewegung der Moleküle, von der auf S. 4 die Rede war, angesehen werden.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Wärme innerhalb eines Körpers von Schicht zu Schicht fortpflanzt, hängt vor allem von der Substanz ab, aus der der Körper besteht. Verschiedene Substanzen oder, wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, verschiedene Körper besitzen verschiedene Wärmeleitungsfähigkeit. Wie bekannt, teilt man sie in schlechte, mittelmäfsige und gute Wärmeleiter ein, welche jedoch selbstverständlich nicht scharf voneinander abgegrenzt werden können. Zu den guten Leitern gehören die Metalle, zu den schlechten die Gase, Flüssigkeiten (ausgenommen Hg) und viele feste Körper, welche weiter unten erwähnt werden. Die Wärmeleitungsfähigkeit hängt vom Zustande des Körpers ab und ändert sich z. B. mit der Temperatur desselben; gemessen durch eine gewisse physikalische Gröfse bildet sie eine Zustandsfunktion des Körpers.

Bei der Rolle, welche die Wärmeleitung in vielen Erscheinungen sowohl in der Natur als auch im gewöhnlichen Leben (Kleidung, Ge-

bäude u. s. w.) spielt, halten wir uns nicht auf. Allgemein bekannt ist die Schutzwirkung von Drahtnetzen gegen Gasexplosionen (Davysche Schutzlampe). Eine interessante theoretische Untersuchung dieser Schutzwirkung hat Mache (1902) veröffentlicht (Wien. Ber. **111**, 1224, 1902).

§ 2. Elemente der mathematischen Theorie der Wärmeleitung. Bei ungleichmäfsiger Verteilung der Temperatur t im Innern eines Körpers ist die Gröfse t eine Funktion der Koordinaten x, y, z der Punkte des Körpers, d. h. (s. Bd. I) sie ist eine Punktfunktion. Es sei

$$t = f(x, y, z) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Die Flächen gleicher Temperatur, deren Gleichung

$$f(x, y, z) = Const \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

ist, werden isotherme Flächen genannt. Zwei derartige Flächen können sich nicht schneiden, da die Temperatur ihrer physikalischen Bedeutung nach eine eindeutige Funktion ist; aufserdem ist sie stets eine endliche und innerhalb fester Körper, die wir allein betrachten, eine stetige Funktion. Wir setzen voraus, dafs an der Oberfläche der Körper eine Unstetigkeit dieser Funktion, ein plötzlicher Übergang zu der Gröfse, welche wir die Temperatur ϑ des umgebenden Raumes nennen, stattfindet. Der Einfachheit wegen werden wir letztere für gewöhnlich gleich Null setzen, d. h. von ihr bei der Temperaturbestimmung ausgehen.

Der Temperaturzustand eines Körpers kann ein zweifacher sein: ein veränderlicher oder ein stationärer. Als veränderlich wird ein solcher Zustand bezeichnet, bei welchem die Verteilung der Temperatur sich im Laufe der Zeit τ ändert; in diesem Falle ist t eine Funktion der drei Koordinaten und der Zeit

$$t = F(x, y, z, \tau) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Stationär wird diejenige Temperaturverteilung genannt, welche sich mit der Zeit nicht ändert, so dafs t im allgemeinen Falle als Funktion von drei Veränderlichen auftritt. Der stationäre Zustand wird dadurch charakterisiert, dafs die Wärme zwar ununterbrochen strömt, aber jedes Element des Körpers in gegebener Zeit ebenso viel Wärme durch einen Teil seiner Oberfläche empfängt, als er durch einen anderen Teil verliert. Ist der Körper isoliert, d. h. befindet sich seine Oberfläche in einem Raume von überall gleicher Temperatur ϑ, so ist der einzig mögliche stationäre Zustand derjenige, bei welchem $t = \vartheta$, d. h. bei dem alle Punkte die nämliche Temperatur, welche der Temperatur des umgebenden Raumes gleich ist, besitzen. Ein stationärer ungleichmäfsiger Zustand ist nur in dem Falle möglich, wenn der Körper mit sogenannten Wärmequellen in Berührung kommt,

welche entweder die ganze Oberfläche des Körpers bei bestimmten und zwar nicht überall gleichen Temperaturen erhalten, oder nur gewisse Teile der Oberfläche bei überall gleichen oder ungleichen Temperaturen erhalten, wobei die übrigen Teile der Oberfläche die Wärme infolge ihres Überganges in strahlende Energie an den umgebenden Raum abgeben.

Die Grundlagen der mathematischen Theorie der Wärmeleitung sind von Fourier und Poisson gegeben worden. Die Aufgabe dieser Theorie besteht im allgemeinsten Falle in der Bestimmung der Form der Funktion (3) oder im speziellen Falle, wo der stationäre Wärmezustand gesucht wird, in der Bestimmung der Form der Funktion (1) unter gegebenen Bedingungen. Diese Bedingungen können sehr verschieden sein; in jedem Falle mufs die Form des Körpers und die physikalischen Eigenschaften desselben, welche bei den Wärmeleitungserscheinungen eine Rolle spielen, d. h. die Gröfsen k und h, von denen weiter unten die Rede sein wird, sowie für die Fälle eines veränderlichen Temperaturzustandes auch die Dichte δ und die Wärmekapazität c gegeben sein. Wird der stationäre Zustand gesucht, so beziehen sich die Zusatzbedingungen auf bestimmte Stellen der Oberfläche des Körpers, deren Temperatur künstlich unterhalten wird, die wie oben erwähnt, gegeben sein mufs.

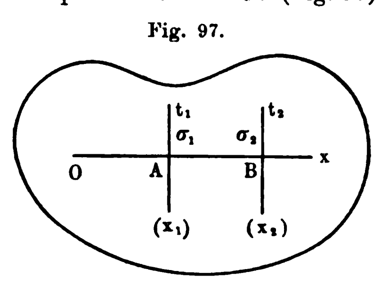
Bei den Aufgaben, bei denen es sich um die Bestimmung einer veränderlichen Temperaturverteilung handelt, müssen noch die Anfangsbedingungen gegeben sein, d. h. es mufs die Temperaturverteilung für einen beliebigen Moment, von dem an der Gang der Temperaturänderung der Punkte des Körpers untersucht werden soll. gegeben sein. In speziellen Fällen können die Anfangsbedingungen oder die Bedingungen an der Oberfläche sehr einfach sein. Die Anfangsbedingung kann z. B. $t = Const$ sein; dann beginnen die Wärmequellen auf die Oberfläche des Körpers, dessen sämtliche Punkte sich bei gleicher Temperatur befinden, einzuwirken. Zu bemerken ist, dafs diese Quellen selbst veränderlich sein können, d. h., dafs die Temperaturen an gegebenen Stellen der Oberfläche des Körpers Funktionen der Zeit sein können. Von besonderem Interesse sind die Fälle, in denen diese Temperaturen periodische Funktionen der Zeit sind.

Verhältnismäfsig einfache Bedingungen haben wir bei völligem Fehlen von Wärmequellen an der Oberfläche eines Körpers, wenn es sich um die Bestimmung der Erkaltung des Körpers handelt, dessen anfänglicher Temperaturzustand gegeben ist. Die vollständige Lösung dieser Aufgabe haben wir auf S. 309 für einen kleinen Körper gelöst, dessen Temperatur gleich derjenigen seiner Oberfläche angenommen wurde. Die meisten auf die Wärmeleitung bezüglichen Aufgaben bieten grofse Schwierigkeiten, und ihre Lösung gehört eher in den Kursus der Mathematik, als in den der Physik. Die Grundlagen, auf die sich

Lösung dieser Aufgaben stützt, sind verhältnismäfsig einfach und agen nicht von unserer Vorstellung von dem Wesen der irmeerscheinungen ab. Hierin besteht das Merkmal, welches i veranlafst, die von Fourier geschaffene Theorie der Wärmeung zu denjenigen Kapiteln der mathematischen Physik zu hnen, deren Charakter wir in Bd. I besprochen haben.

Zur Erklärung der einfachen Grundlage der Fourierschen eorie führen wir zunächst den Begriff des Temperaturgefälles . Wir legen durch das Innere eines Körpers die Gerade Ox (Fig. 97) d bezeichnen mit x den Abstand es beliebigen Punktes auf dieser raden von einem gewählten Anıgspunkte O. Die Temperatur t r Punkte der Geraden Ox kann s Funktion von x angesehen wern, d. h. man kann für diese unkte $t = f(x)$ setzen. Nehmen ir nun den einfachsten Fall der leichmäfsigen Temperaturänderung ängs Ox, und zwar den Fall ihrer Abnahme in der Richtung Ox. In diesem Falle ist t eine lineare Funktion von x und kann in der Form $t = a + bx$ geschrieben werden, wo a die Temperatur des Punktes O und b eine negative Gröfse, die der Temperaturabnahme auf der Längeneinheit der Geraden Ox gleich ist, bedeutet. Die positive Gröfse $\beta = -b$, d. h. die positive Differenz der Temperaturen zweier Punkte der Geraden Ox, welche um eine Längeneinheit voneinander entfernt sind, wird das Temperaturgefälle längs der Geraden Ox genannt. Sie bildet das Mafs für die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur längs der Geraden ändert. Es seien t_1 und t_2 die Temperaturen der Punkte A und B, deren Entfernung von O gleich x_1 und x_2 ist. In diesem Falle ist das Gefälle β gleich

Fig. 97.



$$\beta = -b = \frac{t_1 - t_2}{x_2 - x_1} = -\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1}.$$

Da wir annehmen, dafs $t_2 < t_1$, so ist die Gröfse β positiv.

Nehmen wir jetzt an, dafs die Temperatur t längs Ox eine beliebige Funktion von x, d. h., dafs $t = f(x)$ sei. Haben die Punkte A und B wiederum die Temperaturen t_1 und t_2, so stellt die Gröfse

$$\bar{\beta} = -\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

das mittlere Temperaturgefälle zwischen A und B in der Richtung Ox dar. Wir nehmen nunmehr an, dafs die Punkte A und B einander nahe seien, dafs $OA = x$, $OB = x + \Delta x$; die Tem-

peraturen der Punkte A und B seien t und $t - \Delta t$. In diesem Falle ist das mittlere Temperaturgefälle zwischen A und B gleich

$$\bar{\beta} = -\frac{(t - \Delta t) - t}{(x + \Delta x) - x} = -\frac{\Delta t}{\Delta x}.$$

Wir verkleinern nun die Entfernung $AB = \Delta x$ bis ins Unendliche; der Grenzwert, dem sich $\bar{\beta}$ nähert, d. h. die Gröfse

$$\beta = -\frac{dt}{dx} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (5)$$

heifst das **Temperaturgefälle** im Punkte A in der Richtung Ox.

Wir legen durch A und B Ebenen senkrecht zu Ox und trennen von ihnen bei A und B so kleine gleiche Teile σ_1 und σ_2 ab, dafs die Temperatur in allen Punkten von jeder der Flächen σ_1 und σ_2 als gleiche angesehen werden kann. Nehmen wir zunächst an, dafs das Gefälle β einen und denselben Wert in allen Punkten zwischen A und B besitzt, d. h., dafs t eine lineare Funktion von x ist und folglich β durch die Formel (4) ausgedrückt wird. Die Wärmemenge q, welche in der Zeit τ durch σ_1 und σ_2 durchströmt, ist proportional der Gröfse σ dieser kleinen Flächen und proportional der Zeit τ, wenn man annimmt, dafs sich die Temperaturen t_1 und t_2 im Laufe der Zeit τ nicht geändert haben. Weiterhin mufs q von der Substanz, aus der der Körper besteht, abhängen. Wir wissen, dafs $q = 0$, wenn $\beta = 0$, und dafs q desto gröfser ist, je schneller die Temperatur in der Richtung Ox abnimmt. Hiernach ist es klar, dafs q eine Funktion des Gefälles β zwischen A und B ist. Nehmen wir nun an, dafs q dem Temperaturgefälle β proportional sei. Auf diese a priori sehr wahrscheinliche Annahme gründet sich vor allem die mathematische Theorie der Wärmeleitung. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung zeigt sich darin, dafs die Resultate der Theorie experimentelle Bestätigung fanden. Alles Gesagte wird durch die Formel

$$q = k\sigma\tau\beta = -k\sigma\tau\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad \dots\dots \quad (6)$$

ausgedrückt, in der k den von der Substanz des Körpers abhängigen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Dieser Faktor k wird der **Koeffizient der inneren Wärmeleitung** der gegebenen Substanz genannt. Den physikalischen Wert dieses Koeffizienten findet man auf folgende Weise. Nehmen wir an, es sei im speziellen Falle

$$x_2 - x_1 = 1, \quad \sigma = 1, \quad \tau = 1, \quad t_1 - t_2 = 1^0;$$

in diesem Falle gilt die Gleichheit der Zahlenwerte $q = k$. Hieraus ergiebt sich folgende Definition: der Koeffizient der inneren Wärmeleitung wird durch diejenige Wärmemenge gemessen, welche in einer Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit in der zu letzterer senkrechten

htung hindurchströmt, wenn die Temperatur in dieser Richtung m Übergang von einem Punkte zu dem um eine Längeneinheit entnten anderen Punkte gleichmäfsig um 1° abnimmt, oder kürzer, ın das Temperaturgefälle in dieser Richtung gleich 1 ist.

Aus dieser Definition geht hervor, dafs der Zahlenwert des Koeffinten k abhängen mufs von den von uns gewählten Fundamentalheiten der Länge L, der Masse M und der Zeit T, d. h., dafs k eine stimmte Dimension besitzen mufs.

In Bd. I haben wir uns mit der Lehre von den Dimensionen ysikalischer Gröfsen ausführlich bekannt gemacht. In der Wärmere begegnen wir hier zum ersten Male einer Gröfse, welche von rschiedenen Beobachtern, desgleichen auch in Tabellen, in verschienen Einheiten ausgedrückt wird, wobei die Einheiten stets in stimmter Weise auf die Einheiten L, M und T basieren. Es ist her notwendig, die Dimension der Gröfse k zu bestimmen.

Wir haben als Einheit der Wärmemenge diejenige angenommen, elche die Einheit einer Menge Wasser von bestimmtem physikalischen ustande um 1° erwärmt. Um die Wassermasse m um t^0 zu erärmen, ist die Wärmemenge $q = mt$ erforderlich. Hieraus folgt, dafs

$$\left[\frac{q}{t}\right] = M \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Für eine andere Substanz erhalten wir $q = cmt$, wo c die Wärmekapazität dieser Substanz bedeutet. Bei der von uns getroffenen Wahl der Wärmeeinheit — wobei für Wasser $c = 1$ ist, unabhängig von den Einheiten L, M und T — ist die Gröfse c eine einfache Zahl, d. h. die Wärmekapazität ist von der Dimension 0. Setzen wir $x_2 - x_1 = x$, $t_1 - t_2 = t$, so können wir schreiben:

$$q = k \sigma \tau \frac{t}{x}, \quad \text{wonach} \quad k = \frac{q}{t} \cdot \frac{x}{\sigma \tau}.$$

Die Gröfse x ist von der Dimension L, σ von der Dimension L^2, τ endlich von der Dimension T; auf diese Weise ergiebt sich die Dimension des Koeffizienten k der inneren Wärmeleitung

$$[k] = M \cdot \frac{L}{L^2 T},$$

d. h.

$$[k] = \frac{M}{LT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Meist wird die Gröfse k in C. G. S.-Einheiten oder auch in den Einheiten (mm, mg, sec) ausgedrückt; in den Tabellen von Landolt und Börnstein sind die Gröfsen k in letzteren Einheiten gegeben, d. h. k ist gemessen durch die Zahl von Wärmeeinheiten, die gleich 0,001 kl. Kalorien (1 mg Wasser auf 1°) sind, welche in einer Sekunde durch 1 qmm Oberfläche strömen, wenn das Temperaturgefälle in der

zu dieser Fläche senkrechten Richtung 1° pro 1 mm ausmacht. Nach der in Bd. I dargelegten Regel finden wir

$$k \frac{\text{g}}{\text{cm sec}} = k \frac{1000 \text{ mg}}{10 \text{ mm sec}} = 100 k \frac{\text{mg}}{\text{mm sec}}.$$

Der Zahlenwert von k ist in dem System (mm, mg, sec) 100 mal gröfser als im C. G. S.-System. Weiter unten werden wir der Gröfse

$$a^2 = \frac{k}{\varrho c} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (9)$$

begegnen, wo ϱ die Dichtigkeit, c die Wärmekapazität der Substanz bedeutet. Letztere Gröfse ist von der Dimension 0, die Dimension der Dichtigkeit ist $M : L^3$ (Bd. I). Zieht man noch (8) in Betracht, so ergiebt sich folgende Dimension für die Gröfse a^2:

$$[a^2] = \frac{L^2}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (9, a)$$

Hiernach ist es klar, dafs der Zahlenwert von a^2 im System (mm, mg, sec) ebenfalls 100 mal gröfser ist als im C. G. S.-System. Die Gröfsen k und a^2 sind Zustandsfunktionen des Körpers, d. h. sie hängen z. B. von der Temperatur des Körpers und von dem Drucke, unter dem er sich befindet, ab; in erster Annäherung kann man diese Gröfsen für eine gegebene Substanz als konstante ansehen.

Substituiert man in der Formel (6) für das Temperaturgefälle β den genauen Ausdruck (5), so erhalten wir

$$q = - k \sigma \tau \frac{dt}{dx} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots (10)$$

Die Richtung x kann ganz beliebig gewählt werden: es ist daher klar, dafs durch die letzte Formel die Wärmemenge bestimmt wird, welche in der Zeit τ durch ein beliebiges Flächenelement σ (in beliebiger Lage innerhalb des Körpers) in senkrechter Richtung zu σ hindurchgeht.

An der Oberfläche des Körpers findet ein Wärmeverlust statt infolge des Überganges der Wärme in strahlende Energie, infolge der Konvektion (S. 306) und infolge der Wärmeleitung des umgebenden Gases. Die Theorie der Wärmeleitung geht von dem Newtonschen Gesetze aus, d. h. von der Voraussetzung, dafs die Wärmemenge q, welche von dem Elemente σ der Oberfläche eines Körpers in der Zeit τ abgegeben wird, dem Überschufs der Temperatur t des Elementes σ über die Temperatur θ des umgebenden Mediums proportional ist; aufserdem kann man annehmen, dafs q proportional σ und τ ist, wenn diese beiden Gröfsen sehr klein sind. Es ist $q = h \sigma \tau (t - \theta)$, wo

en Proportionalitätsfaktor bedeutet, welcher als **äufsere Wärmeeitung** bezeichnet wird; dieser wird durch diejenige Wärmemenge estimmt, welche von einer Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit abgegeben wird, wenn der Überschufs $t - \theta = 1^0$ ist. Weiterhin werden vir die Temperaturen von der Temperatur des umgebenden Mediums in rechnen, d. h. wir werden $\theta = 0$ setzen. Dann erhalten wir

$$q = h\sigma\tau t \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Es ist wohl festzuhalten, dafs diese Formel bei $t > 5^0$ nicht mehr verwendbar ist, wenn man annimmt, dafs h eine von t unabhängige Gröfse ist. Zieht man die Formel (7) sowie den Umstand in Betracht, dafs die Dimension von σ gleich L^2 ist, so erhalten wir

$$[h] = \left[\frac{q}{t\,\sigma\,\tau}\right] = \frac{M}{L^2 T} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

Die Formeln (8) und (12) ergeben die Dimension des Verhältnisses $h:k$

$$\left[\frac{h}{k}\right] = \frac{1}{L} = L^{-1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Bei **stationärem** Zustande ist die durch die Formeln (10) und 11) bestimmte Gröfse q von der Zeit τ unabhängig. Die Wärmemenge Q, welche durch eine **Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit** strömt, wollen wir **Wärmestrom** nennen; wir haben im nnern des Körpers:

$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = -k\frac{dt}{dx},$$

n der Oberfläche:

$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = ht.$$

Bei veränderlichem Wärmezustande ist q eine Funktion der Zeit τ. n einem sehr kleinen Zeitraume $\Delta\tau$ gehen durch das Innere des Körpers und durch seine Oberfläche die Wärmemengen

$$\Delta q = -k\sigma\frac{dt}{dx}\Delta\tau, \quad \Delta q = h\sigma t\Delta\tau$$

indurch. Der mittlere Wärmestrom in der Zeit $\Delta\tau$ ist gleich $Q = \frac{1}{\sigma}\frac{\Delta q}{\Delta\tau}$. Der Grenzwert dieser Gröfse bei unendlich kleinem $\Delta\tau$ ird der **Wärmestrom im Zeitmoment** τ genannt. Derselbe t gleich

$$Q = \frac{1}{\sigma}\frac{dq}{d\tau} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Innern des Körpers haben wir wiederum:

$$Q = \frac{1}{\sigma}\frac{dq}{d\tau} = -k\frac{dt}{dx} \quad \ldots\ldots \quad (15)$$

An der Oberfläche:

$$Q = \frac{1}{\sigma}\frac{dq}{d\tau} = ht \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Der Wärmestrom im Innern des Körpers ist dem Temperaturgefälle proportional, an der Oberfläche — der Temperatur derselben, wobei die des umgebenden Mediums gleich Null gesetzt wird. Für dq haben wir im Innern des Körpers:

$$dq = Q\sigma d\tau = -k\sigma \frac{dt}{dx} d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

an der Oberfläche:

$$dq = Q\sigma d\tau = h\sigma t d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

Bildet σ einen Teil der Grenzfläche zweier sich berührender verschiedener Körper, deren Wärmeleitungskoeffizienten k_1 und k_2 sind, und ist x die Richtung der Normalen zu σ, so mufs offenbar die Gleichung

$$k_1 \frac{dt_1}{dx} = k_2 \frac{dt_2}{dx} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18,a)$$

erfüllt sein, welche ausdrückt, dafs in der Grenzfläche σ weder eine Anhäufung noch ein beständiger Verlust an Wärme stattfindet. In dieser Gleichung bedeuten t_1 und t_2 die Temperaturen in den beiden Körpern als Funktionen von x.

Wir werden weiter unten die interessante Frage besprechen, ob an der Grenzfläche die beiden Temperaturen t_1 und t_2 gleich werden, oder ob an einer solchen Grenzfläche die Möglichkeit eines Temperatursprunges zuzulassen ist.

In einem isotropen Körper, in welchem k in allen Richtungen denselben Wert hat, hat der Wärmestrom in jedem Punkte die Richtung der Normalen n zur Isothermenfläche $t = Const.$ welche durch diesen Punkt hindurchgeht. Sind nämlich q_x, q_y und q_z die auf die Zeiteinheit bezogenen Wärmeströme in den Richtungen x, y und z, so ist der wahre Wärmestrom q der Gröfse nach gleich

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18,b)$$

und hat die Richtung der Diagonale des auf q_x, q_y, und q_z konstruierten Parallelepipeds. Aus (17) folgt:

$$q = -k\sigma \sqrt{\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)^2} = -k\sigma \frac{\partial t}{\partial n} \quad . \quad . \quad (18,c)$$

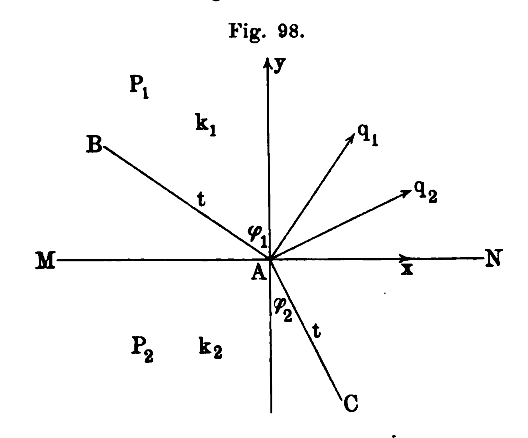
Da die auf q_x, q_y, q_z und auf $\frac{\partial t}{\partial x}, \frac{\partial t}{\partial y}, \frac{\partial t}{\partial z}$ konstruierten Parallelepipeda einander ähnlich sind, und der Vektor $\frac{\partial t}{\partial n}$ bekanntlich senk-

echt steht auf der Fläche $t = Const$, so mufs auch q die Richtung er Normalen n haben.

Hat der Körper die Form einer sehr dünnen Schicht, also z. B. iner ebenen Platte, so können Fälle vorkommen, wo die Wärmebewegung nur in zwei Dimensionen, d. h. parallel den beiden Oberflächen der ebenen Platte vor sich geht. In diesem Falle kann man $= f(x, y)$ setzen, wo x und y parallel den Grenzebenen liegen. Statt isothermer Flächen hat man jetzt isotherme Linien oder infache Isothermen, zu denen der Wärmestrom in jedem Punkte einer sotropen Platte normal ist.

Ein grofses Interesse bietet der Fall, dafs die Platte aus verschiedenen aneinander grenzenden heterogenen Teilen besteht. In diesem Falle findet an der Grenzlinie eine Brechung der Isothermen statt. Es sei MN (Fig. 98) die Grenzlinie zweier Teile P_1 und P_2 der Platte, denen die Werte k_1 und k_2 entsprechen mögen. BAC sei eine Isotherme $t = Const.$ Wir legen die x-Achse in die Richtung AN; die y-Achse hat die Richtung der Normalen zu MN. Es seien φ_1 und φ_2 die Winkel, welche die Isotherme BAC im Punkte A mit der Normalen zur Grenzlinie MN bildet. Die Wärmeströmungen in P_1 und P_2 bei dem Punkte A bezeichnen wir mit q_1 und q_2 und setzen, entsprechend (18, b):

Fig. 98.



$$q_1 = \sqrt{q_{1,x}^2 + q_{1,y}^2}, \qquad q_2 = \sqrt{q_{2,x}^2 + q_{2,y}^2}.$$

wo

$$\left.\begin{aligned} q_{1,x} &= -k_1\sigma\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_1, & q_{1,y} &= -k_1\sigma\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_1 \\ q_{2,x} &= -k_2\sigma\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_2, & q_{2,y} &= -k_2\sigma\left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_2 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; (18, d)$$

ist; die Zahlen neben den Klammern sollen andeuten, ob der dicht bei A gelegene Punkt zu P_1 oder P_2 gehört. Da die Temperaturen auf beiden Seiten der Linie MN die gleichen sind, so haben wir

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (18, e)$$

Gleichung (18 a) giebt jetzt

$$k_1 \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_1 = k_2 \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_2 \quad \ldots \ldots \quad (18, f)$$

Da $q_1 \perp AB$, $q_2 \perp AC$ ist, so haben wir, s. (18. d),

$$tg\, \varphi_1 = q_{1.y} : q_{1.x} = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_1 : \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_1,$$

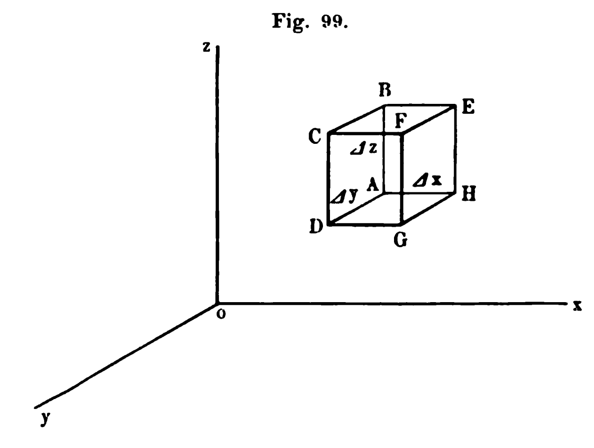
$$tg\, \varphi_2 = q_{2.y} : q_{2.x} = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_2 : \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_2.$$

(18 e) und (18 f) ergeben

$$\frac{tg\, \varphi_1}{tg\, \varphi_2} = \frac{k_2}{k_1} = Const \quad \ldots \ldots \quad (18, g)$$

Durch diese interessante Formel wird das Brechungsgesetz der Isothermen an der Grenzlinie zweier verschiedener Plattenteile bestimmt.

Fig. 99.



Wir wollen nun die allgemeine Bedingung ableiten, welcher die Temperatur t als Funktion der vier Gröfsen x, y, z und τ bei veränderlichem Wärmezustande genügen mufs, s. (3), S. 327.

Nehmen wir an, der Punkt A (Fig. 99) habe die Koordinaten x, y, z und die Temperatur t: wir legen parallel den Koordinatenachsen unendlich kleine Abschnitte der Geraden $AH = \Delta x$, $AD = \Delta y$, $AB = \Delta z$ und konstruieren das Parallelepipedon $ABCDEFGH$. Wir wollen nun den Überschufs w der demselben in der Zeit $\Delta\tau$ zuströmenden Wärme über die von ihm in derselben Zeit ausströmende Wärme bestimmen. Durch $ABCD$ strömt die Wärmemenge

$$q_x = -k \Delta\tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_x \Delta y \Delta z \text{ zu.}$$

Der unten beigefügte Index x zeigt an, daſs q und $\frac{dt}{dx}$ sich auf
ı Element der Oberfläche, dessen Koordinate x gleich der Koordinate x
Punkte A ist, beziehen; anstatt σ setzten wir $ABCD = \varDelta y \varDelta z$.
rch die entgegengesetzte Seite $EFGH$ strömt die Wärmemenge

$$q_{x+\varDelta x} = -k \varDelta \tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+\varDelta x} \varDelta y \varDelta z \text{ aus.}$$

Hier hat die Gröſse $\frac{dt}{dx}$ bereits eine andere Bedeutung; sie ergiebt
:h aus der vorigen durch Ersatz von x durch $x + \varDelta x$. Nach dem
aylorschen Theorem erhält man, wenn man die unendlich kleinen
röſsen höherer Ordnung vernachlässigt:

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+\varDelta x} = \left(\frac{dt}{dx}\right)_x + \frac{d^2t}{dx^2} \varDelta x.$$

uf diese Weise ist also

$$q_{x+\varDelta x} = -k \varDelta \tau \left[\left(\frac{dt}{dx}\right)_x + \frac{d^2t}{dx^2} \varDelta x\right] \varDelta y \varDelta z.$$

Subtrahiert man hiervon q_x, so erhält man einen Teil der gesuchten
ärmemenge w, welche im Parallelepipedon zurückbleibt:

$$q_x - q_{x+\varDelta x} = k \frac{d^2t}{dx^2} \varDelta x \varDelta y \varDelta z \varDelta \tau.$$

Auf analoge Weise bestimmen wir noch zwei Teile derselben
suchten Wärmemenge w, indem wir die durch $ABEH$ und $AHGD$
nströmenden Wärmemengen q_y und q_z und die von $CFGD$ und
FED ausströmenden Wärmemengen $q_{y+\varDelta y}$ und $q_{z+\varDelta z}$ betrachten.
ir erhalten:

$$q_y - q_{y+\varDelta y} = k \frac{d^2t}{dy^2} \varDelta x \varDelta y \varDelta z \varDelta \tau,$$

$$q_z - q_{z+\varDelta z} = k \frac{d^2t}{dz^2} \varDelta x \varDelta y \varDelta z \varDelta \tau.$$

Addiert man diese drei Gröſsen, so ergiebt sich für w

$$w = k \left(\frac{d^2t}{dx^2} + \frac{d^2t}{dy^2} + \frac{d^2t}{dz^2}\right) \varDelta x \varDelta y \varDelta z \varDelta \tau.$$

Die Masse μ des Parallelepipedons ist gleich $\mu = \varrho \varDelta x \varDelta y \varDelta z$;
lie in ihm zurückgebliebene Wärmemenge w bewirkt die Temperatur-
unahme $\varDelta t$, wobei $w = c\mu \varDelta t$ ist, wo c die Wärmekapazität der
Substanz bedeutet. Substituiert man μ und vergleicht dieses w mit
em früheren, so erhält man

welche entweder die ganze Oberfläche des Körpers bei bestimmten und zwar nicht überall gleichen Temperaturen erhalten, oder nur gewisse Teile der Oberfläche bei überall gleichen oder ungleichen Temperaturen erhalten, wobei die übrigen Teile der Oberfläche die Wärme infolge ihres Überganges in strahlende Energie an den umgebenden Raum abgeben.

Die Grundlagen der mathematischen Theorie der Wärmeleitung sind von Fourier und Poisson gegeben worden. Die Aufgabe dieser Theorie besteht im allgemeinsten Falle in der Bestimmung der Form der Funktion (3) oder im speziellen Falle, wo der stationäre Wärmezustand gesucht wird, in der Bestimmung der Form der Funktion (1) unter gegebenen Bedingungen. Diese Bedingungen können sehr verschieden sein; in jedem Falle mufs die Form des Körpers und die physikalischen Eigenschaften desselben, welche bei den Wärmeleitungserscheinungen eine Rolle spielen, d. h. die Gröfsen k und h, von denen weiter unten die Rede sein wird, sowie für die Fälle eines veränderlichen Temperaturzustandes auch die Dichte δ und die Wärmekapazität c gegeben sein. Wird der stationäre Zustand gesucht, so beziehen sich die Zusatzbedingungen auf bestimmte Stellen der Oberfläche des Körpers, deren Temperatur künstlich unterhalten wird, die wie oben erwähnt, gegeben sein mufs.

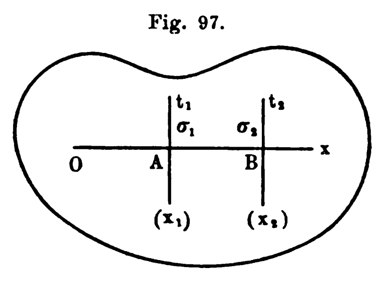
Bei den Aufgaben, bei denen es sich um die Bestimmung einer veränderlichen Temperaturverteilung handelt, müssen noch die Anfangsbedingungen gegeben sein, d. h. es mufs die Temperaturverteilung für einen beliebigen Moment, von dem an der Gang der Temperaturänderung der Punkte des Körpers untersucht werden soll, gegeben sein. In speziellen Fällen können die Anfangsbedingungen oder die Bedingungen an der Oberfläche sehr einfach sein. Die Anfangsbedingung kann z. B. $t = Const$ sein; dann beginnen die Wärmequellen auf die Oberfläche des Körpers, dessen sämtliche Punkte sich bei gleicher Temperatur befinden, einzuwirken. Zu bemerken ist, dafs diese Quellen selbst veränderlich sein können, d. h., dafs die Temperaturen an gegebenen Stellen der Oberfläche des Körpers Funktionen der Zeit sein können. Von besonderem Interesse sind die Fälle, in denen diese Temperaturen periodische Funktionen der Zeit sind.

Verhältnismäfsig einfache Bedingungen haben wir bei völligem Fehlen von Wärmequellen an der Oberfläche eines Körpers, wenn es sich um die Bestimmung der Erkaltung des Körpers handelt, dessen anfänglicher Temperaturzustand gegeben ist. Die vollständige Lösung dieser Aufgabe haben wir auf S. 309 für einen kleinen Körper gelöst, dessen Temperatur gleich derjenigen seiner Oberfläche angenommen wurde. Die meisten auf die Wärmeleitung bezüglichen Aufgaben bieten grofse Schwierigkeiten, und ihre Lösung gehört eher in den Kursus der Mathematik, als in den der Physik. Die Grundlagen, auf die sich

die Lösung dieser Aufgaben stützt, sind verhältnismäfsig einfach und hängen nicht von unserer Vorstellung von dem Wesen der Wärmeerscheinungen ab. Hierin besteht das Merkmal, welches uns veranlafst, die von Fourier geschaffene Theorie der Wärmeleitung zu denjenigen Kapiteln der mathematischen Physik zu rechnen, deren Charakter wir in Bd. I besprochen haben.

Zur Erklärung der einfachen Grundlage der Fourierschen Theorie führen wir zunächst den Begriff des Temperaturgefälles ein. Wir legen durch das Innere eines Körpers die Gerade Ox (Fig. 97) und bezeichnen mit x den Abstand eines beliebigen Punktes auf dieser Geraden von einem gewählten Anfangspunkte O. Die Temperatur t der Punkte der Geraden Ox kann als Funktion von x angesehen werden, d. h. man kann für diese Punkte $t = f(x)$ setzen. Nehmen wir nun den einfachsten Fall der gleichmäfsigen Temperaturänderung längs Ox, und zwar den Fall ihrer Abnahme in der Richtung Ox. In diesem Falle ist t eine lineare Funktion von x und kann in der Form $t = a + bx$ geschrieben werden, wo a die Temperatur des Punktes O und b eine negative Gröfse, die der Temperaturabnahme auf der Längeneinheit der Geraden Ox gleich ist, bedeutet. Die positive Gröfse $\beta = -b$, d. h. die positive Differenz der Temperaturen zweier Punkte der Geraden Ox, welche um eine Längeneinheit voneinander entfernt sind, wird das Temperaturgefälle längs der Geraden Ox genannt. Sie bildet das Mafs für die Geschwindigkeit, mit der sich die Temperatur längs der Geraden ändert. Es seien t_1 und t_2 die Temperaturen der Punkte A und B, deren Entfernung von O gleich x_1 und x_2 ist. In diesem Falle ist das Gefälle β gleich

Fig. 97.



$$\beta = -b = \frac{t_1 - t_2}{x_2 - x_1} = -\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1}.$$

Da wir annehmen, dafs $t_2 < t_1$, so ist die Gröfse β positiv.

Nehmen wir jetzt an, dafs die Temperatur t längs Ox eine beliebige Funktion von x, d. h., dafs $t = f(x)$ sei. Haben die Punkte A und B wiederum die Temperaturen t_1 und t_2, so stellt die Gröfse

$$\bar{\beta} = -\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

das mittlere Temperaturgefälle zwischen A und B in der Richtung Ox dar. Wir nehmen nunmehr an, dafs die Punkte A und B einander nahe seien, dafs $OA = x$, $OB = x + \Delta x$; die Tem-

peraturen der Punkte A und B seien t und $t + \Delta t$. In diesem Falle ist das mittlere Temperaturgefälle zwischen A und B gleich

$$\bar{\beta} = -\frac{(t + \Delta t) - t}{(x + \Delta x) - x} = -\frac{\Delta t}{\Delta x}.$$

Wir verkleinern nun die Entfernung $AB = \Delta x$ bis ins Unendliche; der Grenzwert, dem sich $\bar{\beta}$ nähert, d. h. die Gröfse

$$\beta = -\frac{dt}{dx} \quad \cdots \cdots \cdots \quad (5)$$

heifst das **Temperaturgefälle** im Punkte A in der Richtung Ox.

Wir legen durch A und B Ebenen senkrecht zu Ox und trennen von ihnen bei A und B so kleine gleiche Teile σ_1 und σ_2 ab, dafs die Temperatur in allen Punkten von jeder der Flächen σ_1 und σ_2 als gleiche angesehen werden kann. Nehmen wir zunächst an, dafs das Gefälle β einen und denselben Wert in allen Punkten zwischen A und B besitzt, d. h., dafs t eine lineare Funktion von x ist und folglich β durch die Formel (4) ausgedrückt wird. Die Wärmemenge q, welche in der Zeit τ durch σ_1 und σ_2 durchströmt, ist proportional der Gröfse σ dieser kleinen Flächen und proportional der Zeit τ, wenn man annimmt, dafs sich die Temperaturen t_1 und t_2 im Laufe der Zeit τ nicht geändert haben. Weiterhin mufs q von der Substanz, aus der der Körper besteht, abhängen. Wir wissen, dafs $q = 0$, wenn $\beta = 0$, und dafs q desto gröfser ist, je schneller die Temperatur in der Richtung Ox abnimmt. Hiernach ist es klar, dafs q eine Funktion des Gefälles β zwischen A und B ist. **Nehmen wir nun an, dafs q dem Temperaturgefälle β proportional sei.** Auf diese a priori sehr wahrscheinliche Annahme gründet sich vor allem die mathematische Theorie der Wärmeleitung. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung zeigt sich darin, dafs die Resultate der Theorie experimentelle Bestätigung fanden. Alles Gesagte wird durch die Formel

$$q = k\sigma\tau\beta = -k\sigma\tau\frac{t_2 - t_1}{x_2 - x_1} \quad \cdots \cdots \quad (6)$$

ausgedrückt, in der k den von der Substanz des Körpers abhängigen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Dieser Faktor k wird der **Koeffizient der inneren Wärmeleitung** der gegebenen Substanz genannt. Den physikalischen Wert dieses Koeffizienten findet man auf folgende Weise. Nehmen wir an, es sei im speziellen Falle

$$x_2 - x_1 = 1, \quad \sigma = 1, \quad \tau = 1, \quad t_1 - t_2 = 1^0;$$

in diesem Falle gilt die Gleichheit der Zahlenwerte $q = k$. Hieraus ergiebt sich folgende Definition: der Koeffizient der inneren Wärmeleitung wird durch diejenige Wärmemenge gemessen, welche in einer Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit in der zu letzterer senkrechten

Richtung hindurchströmt, wenn die Temperatur in dieser Richtung beim Übergang von einem Punkte zu dem um eine Längeneinheit entfernten anderen Punkte gleichmäſsig um 1° abnimmt, oder kürzer, wenn das Temperaturgefälle in dieser Richtung gleich 1 ist.

Aus dieser Definition geht hervor, daſs der Zahlenwert des Koeffizienten k abhängen muſs von den von uns gewählten Fundamentaleinheiten der Länge L, der Masse M und der Zeit T, d. h., daſs k eine bestimmte Dimension besitzen muſs.

In Bd. I haben wir uns mit der Lehre von den Dimensionen physikalischer Gröſsen ausführlich bekannt gemacht. In der Wärmelehre begegnen wir hier zum ersten Male einer Gröſse, welche von verschiedenen Beobachtern, desgleichen auch in Tabellen, in verschiedenen Einheiten ausgedrückt wird, wobei die Einheiten stets in bestimmter Weise auf die Einheiten L, M und T basieren. Es ist daher notwendig, die Dimension der Gröſse k zu bestimmen.

Wir haben als Einheit der Wärmemenge diejenige angenommen, welche die Einheit einer Menge Wasser von bestimmtem physikalischen Zustande um 1° erwärmt. Um die Wassermasse m um t^0 zu erwärmen, ist die Wärmemenge $q = mt$ erforderlich. Hieraus folgt, daſs

$$\left[\frac{q}{t}\right] = M \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Für eine andere Substanz erhalten wir $q = cmt$, wo c die Wärmekapazität dieser Substanz bedeutet. Bei der von uns getroffenen Wahl der Wärmeeinheit — wobei für Wasser $c = 1$ ist, unabhängig von den Einheiten L, M und T — ist die Gröſse c eine einfache Zahl. d. h. die Wärmekapazität ist von der Dimension 0. Setzen wir $x_2 - x_1 = x$, $t_1 - t_2 = t$, so können wir schreiben:

$$q = k \sigma \tau \, \frac{t}{x}, \quad \text{wonach} \quad k = \frac{q}{t} \cdot \frac{x}{\sigma \tau}.$$

Die Gröſse x ist von der Dimension L, σ von der Dimension L^2, τ endlich von der Dimension T; auf diese Weise ergiebt sich die Dimension des Koeffizienten k der inneren Wärmeleitung

$$[k] = M \cdot \frac{L}{L^2 \, T},$$

d. h.

$$[k] = \frac{M}{L \, T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Meist wird die Gröſse k in C. G. S.-Einheiten oder auch in den Einheiten (mm, mg, sec) ausgedrückt; in den Tabellen von Landolt und Börnstein sind die Gröſsen k in letzteren Einheiten gegeben, d. h. k ist gemessen durch die Zahl von Wärmeeinheiten, die gleich 0,001 kl. Kalorien (1 mg Wasser auf 1°) sind, welche in einer Sekunde durch 1 qmm Oberfläche strömen, wenn das Temperaturgefälle in der

zu dieser Fläche senkrechten Richtung 1° pro 1 mm ausmacht. Nach der in Bd. I dargelegten Regel finden wir

$$k \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm\ sec}} = k \frac{1000\ \mathrm{mg}}{10\ \mathrm{mm\ sec}} = 100\,k \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{mm\ sec}}.$$

Der Zahlenwert von k ist in dem System (mm, mg, sec) 100 mal gröfser als im C. G. S.-System. Weiter unten werden wir der Gröfse

$$a^2 = \frac{k}{\varrho c} \quad \text{. . . . . (9)}$$

begegnen, wo ϱ die Dichtigkeit, c die Wärmekapazität der Substanz bedeutet. Letztere Gröfse ist von der Dimension 0, die Dimension der Dichtigkeit ist $M : L^3$ (Bd. I). Zieht man noch (8) in Betracht, so ergiebt sich folgende Dimension für die Gröfse a^2:

$$[a^2] = \frac{L^2}{T} \quad \text{. . . . . (9, a)}$$

Hiernach ist es klar, dafs der Zahlenwert von a^2 im System (mm, mg, sec) ebenfalls 100 mal gröfser ist als im C. G. S.-System. Die Gröfsen k und a^2 sind Zustandsfunktionen des Körpers, d. h. sie hängen z. B. von der Temperatur des Körpers und von dem Drucke, unter dem er sich befindet, ab; in erster Annäherung kann man diese Gröfsen für eine gegebene Substanz als konstante ansehen.

Substituiert man in der Formel (6) für das Temperaturgefälle β den genauen Ausdruck (5), so erhalten wir

$$q = -k \sigma \tau \frac{dt}{dx} \quad \text{. . . . . (10)}$$

Die Richtung x kann ganz beliebig gewählt werden: es ist daher klar, dafs durch die letzte Formel die Wärmemenge bestimmt wird, welche in der Zeit τ durch ein beliebiges Flächenelement σ (in beliebiger Lage innerhalb des Körpers) in senkrechter Richtung zu σ hindurchgeht.

An der Oberfläche des Körpers findet ein Wärmeverlust statt infolge des Überganges der Wärme in strahlende Energie, infolge der Konvektion (S. 306) und infolge der Wärmeleitung des umgebenden Gases. Die Theorie der Wärmeleitung geht von dem Newtonschen Gesetze aus, d. h. von der Voraussetzung, dafs die Wärmemenge q, welche von dem Elemente σ der Oberfläche eines Körpers in der Zeit τ abgegeben wird, dem Überschufs der Temperatur t des Elementes σ über die Temperatur θ des umgebenden Mediums proportional ist. aufserdem kann man annehmen, dafs q proportional σ und τ ist, wenn diese beiden Gröfsen sehr klein sind. Es ist $q = h \sigma \tau (t - \theta)$, wo h

den Proportionalitätsfaktor bedeutet, welcher als äufsere Wärmeleitung bezeichnet wird; dieser wird durch diejenige Wärmemenge bestimmt, welche von einer Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit abgegeben wird, wenn der Überschufs $t - \theta = 1^0$ ist. Weiterhin werden wir die Temperaturen von der Temperatur des umgebenden Mediums an rechnen, d. h. wir werden $\theta = 0$ setzen. Dann erhalten wir

$$q = h\sigma\tau t \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

Es ist wohl festzuhalten, dafs diese Formel bei $t > 5^0$ nicht mehr verwendbar ist, wenn man annimmt, dafs h eine von t unabhängige Gröfse ist. Zieht man die Formel (7) sowie den Umstand in Betracht, dafs die Dimension von σ gleich L^2 ist, so erhalten wir

$$[h] = \left[\frac{q}{t\sigma\tau}\right] = \frac{M}{L^2 T} \quad \ldots \ldots \quad (12)$$

Die Formeln (8) und (12) ergeben die Dimension des Verhältnisses $h:k$

$$\left[\frac{h}{k}\right] = \frac{1}{L} = L^{-1} \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

Bei stationärem Zustande ist die durch die Formeln (10) und (11) bestimmte Gröfse q von der Zeit τ unabhängig. Die Wärmemenge Q, welche durch eine Oberflächeneinheit in einer Zeiteinheit strömt, wollen wir Wärmestrom nennen; wir haben im Innern des Körpers:

$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = -k\frac{dt}{dx},$$

an der Oberfläche:

$$Q = \frac{q}{\sigma\tau} = ht.$$

Bei veränderlichem Wärmezustande ist q eine Funktion der Zeit τ. In einem sehr kleinen Zeitraume $\varDelta\tau$ gehen durch das Innere des Körpers und durch seine Oberfläche die Wärmemengen

$$\varDelta q = -k\sigma\frac{dt}{dx}\varDelta\tau, \quad \varDelta q = h\sigma\tau\varDelta\tau$$

hindurch. Der mittlere Wärmestrom in der Zeit $\varDelta\tau$ ist gleich $Q = \frac{1}{\sigma}\frac{\varDelta q}{\varDelta\tau}$. Der Grenzwert dieser Gröfse bei unendlich kleinem $\varDelta\tau$ wird der Wärmestrom im Zeitmoment τ genannt. Derselbe ist gleich

$$Q = \frac{1}{\sigma}\frac{dq}{d\tau} \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

Im Innern des Körpers haben wir wiederum:

$$Q = \frac{1}{\sigma}\frac{dq}{d\tau} = -k\frac{dt}{dx} \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

An der Oberfläche:

$$Q = \frac{1}{\sigma}\frac{dq}{d\tau} = ht \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (16)$$

Der Wärmestrom im Innern des Körpers ist dem Temperaturgefälle proportional, an der Oberfläche — der Temperatur derselben, wobei die des umgebenden Mediums gleich Null gesetzt wird. Für dq haben wir im Innern des Körpers:

$$dq = Q\sigma d\tau = -k\sigma\frac{dt}{dx}d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (17)$$

an der Oberfläche:

$$dq = Q\sigma d\tau = h\sigma t d\tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (18)$$

Bildet σ einen Teil der Grenzfläche zweier sich berührender verschiedener Körper, deren Wärmeleitungskoeffizienten k_1 und k_2 sind, und ist x die Richtung der Normalen zu σ, so mufs offenbar die Gleichung

$$k_1\frac{dt_1}{dx} = k_2\frac{dt_2}{dx} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (18, a)$$

erfüllt sein, welche ausdrückt, dafs in der Grenzfläche σ weder eine Anhäufung noch ein beständiger Verlust an Wärme stattfindet. In dieser Gleichung bedeuten t_1 und t_2 die Temperaturen in den beiden Körpern als Funktionen von x.

Wir werden weiter unten die interessante Frage besprechen, ob an der Grenzfläche die beiden Temperaturen t_1 und t_2 gleich werden, oder ob an einer solchen Grenzfläche die Möglichkeit eines Temperatursprunges zuzulassen ist.

In einem isotropen Körper, in welchem k in allen Richtungen denselben Wert hat, hat der Wärmestrom in jedem Punkte die Richtung der Normalen n zur Isothermenfläche $t = Const$, welche durch diesen Punkt hindurchgeht. Sind nämlich q_x, q_y und q_z die auf die Zeiteinheit bezogenen Wärmeströme in den Richtungen x, y und z, so ist der wahre Wärmestrom q der Gröfse nach gleich

$$q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \qquad (18, b)$$

und hat die Richtung der Diagonale des auf q_x, q_y, und q_z konstruierten Parallelepipeds. Aus (17) folgt:

$$q = -k\sigma\sqrt{\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)^2} = -k\sigma\frac{\partial t}{\partial n} \quad . \quad . \qquad (18, c)$$

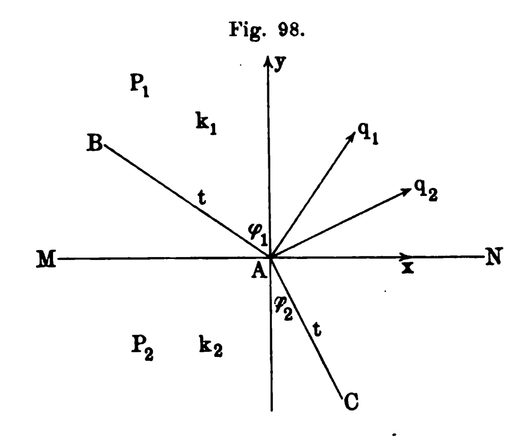
Da die auf q_x, q_y, q_z und auf $\frac{\partial t}{\partial x}$, $\frac{\partial t}{\partial y}$, $\frac{\partial t}{\partial z}$ konstruierten Parallelepipeda einander ähnlich sind, und der Vektor $\frac{\partial t}{\partial n}$ bekanntlich senk-

recht steht auf der Fläche $t = Const$, so mufs auch q die Richtung der Normalen n haben.

Hat der Körper die Form einer sehr dünnen Schicht, also z. B. einer ebenen Platte, so können Fälle vorkommen, wo die Wärmebewegung nur in zwei Dimensionen, d. h. parallel den beiden Oberflächen der ebenen Platte vor sich geht. In diesem Falle kann man $t = f(x, y)$ setzen, wo x und y parallel den Grenzebenen liegen. Statt isothermer Flächen hat man jetzt isotherme Linien oder einfache Isothermen, zu denen der Wärmestrom in jedem Punkte einer isotropen Platte normal ist.

Ein grofses Interesse bietet der Fall, dafs die Platte aus verschiedenen aneinander grenzenden heterogenen Teilen besteht. In diesem Falle findet an der Grenzlinie eine Brechung der Isothermen statt. Es sei MN (Fig. 98) die Grenzlinie zweier Teile P_1 und P_2 der Platte, denen die Werte k_1 und k_2 entsprechen mögen. BAC sei eine Isotherme $t = Const.$ Wir legen die x-Achse in die Richtung AN; die y-Achse hat die Richtung der Normalen zu MN. Es seien φ_1 und φ_2 die Winkel, welche die Isotherme BAC im Punkte A mit der Normalen zur Grenzlinie MN bildet. Die Wärmeströmungen in P_1 und P_2 bei dem Punkte A bezeichnen wir mit q_1 und q_2 und setzen, entsprechend (18, b):

Fig. 98.



$$q_1 = \sqrt{q_{1,x}^2 + q_{1,y}^2}, \qquad q_2 = \sqrt{q_{2,x}^2 + q_{2,y}^2}.$$

wo

$$\left.\begin{aligned} q_{1,x} &= -k_1 \sigma \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_1, & q_{1,y} &= -k_1 \sigma \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_1 \\ q_{2,x} &= -k_2 \sigma \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_2, & q_{2,y} &= -k_2 \sigma \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_2 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; (18, \mathrm{d})$$

ist; die Zahlen neben den Klammern sollen andeuten, ob der dicht bei A gelegene Punkt zu P_1 oder P_2 gehört. Da die Temperaturen auf beiden Seiten der Linie MN die gleichen sind, so haben wir

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (18, \mathrm{e})$$

Gleichung (18 a) giebt jetzt

$$k_1 \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_1 = k_2 \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18, f)$$

Da $q_1 \perp AB$, $q_2 \perp AC$ ist, so haben wir, s. (18, d),

$$tg\,\varphi_1 = q_{1,y} : q_{1,x} = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_1 : \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_1,$$

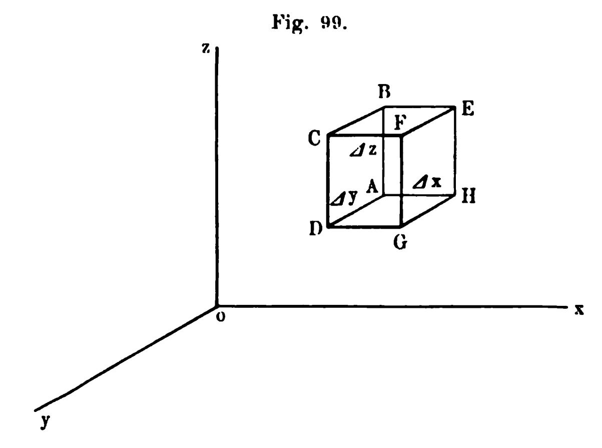
$$tg\,\varphi_2 = q_{2,y} : q_{2,x} = \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_2 : \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_2.$$

(18 e) und (18 f) ergeben

$$\frac{tg\,\varphi_1}{tg\,\varphi_2} = \frac{k_2}{k_1} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18, g)$$

Durch diese interessante Formel wird das Brechungsgesetz der Isothermen an der Grenzlinie zweier verschiedener Plattenteile bestimmt.

Fig. 99.



Wir wollen nun die allgemeine Bedingung ableiten, welcher die Temperatur t als Funktion der vier Gröfsen x, y, z und τ bei veränderlichem Wärmezustande genügen mufs, s. (3), S. 327.

Nehmen wir an, der Punkt A (Fig. 99) habe die Koordinaten x, y, z und die Temperatur t: wir legen parallel den Koordinatenachsen unendlich kleine Abschnitte der Geraden $AH = \Delta x$, $AD = \Delta y$, $AB = \Delta z$ und konstruieren das Parallelepipedon $ABCDEFGH$. Wir wollen nun den Überschufs w der demselben in der Zeit $\Delta \tau$ zuströmenden Wärme über die von ihm in derselben Zeit ausströmende Wärme bestimmen. Durch $ABCD$ strömt die Wärmemenge

$$q_x = -k \Delta \tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_x \Delta y \Delta z \text{ zu.}$$

Der unten beigefügte Index x zeigt an, daſs q und $\frac{dt}{dx}$ sich auf das Element der Oberfläche, dessen Koordinate x gleich der Koordinate x im Punkte A ist, beziehen; anstatt σ setzten wir $ABCD = \Delta y \Delta z$. Durch die entgegengesetzte Seite $EFGH$ strömt die Wärmemenge

$$q_{x+\Delta x} = -k \Delta \tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z \text{ aus.}$$

Hier hat die Gröſse $\frac{dt}{dx}$ bereits eine andere Bedeutung; sie ergiebt sich aus der vorigen durch Ersatz von x durch $x + \Delta x$. Nach dem Taylorschen Theorem erhält man, wenn man die unendlich kleinen Gröſsen höherer Ordnung vernachlässigt:

$$\left(\frac{dt}{dx}\right)_{x+\Delta x} = \left(\frac{dt}{dx}\right)_x + \frac{d^2t}{dx^2} \Delta x.$$

Auf diese Weise ist also

$$q_{x+\Delta x} = -k \Delta \tau \left[\left(\frac{dt}{dx}\right)_x + \frac{d^2t}{dx^2} \Delta x\right] \Delta y \Delta z.$$

Subtrahiert man hiervon q_x, so erhält man einen Teil der gesuchten Wärmemenge w, welche im Parallelepipedon zurückbleibt:

$$q_x - q_{x+\Delta x} = k \frac{d^2t}{dx^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau.$$

Auf analoge Weise bestimmen wir noch zwei Teile derselben gesuchten Wärmemenge w, indem wir die durch $ABEH$ und $AHGD$ einströmenden Wärmemengen q_y und q_z und die von $CFGD$ und $CFED$ ausströmenden Wärmemengen $q_{y+\Delta y}$ und $q_{z+\Delta z}$ betrachten. Wir erhalten:

$$q_y - q_{y+\Delta y} = k \frac{d^2t}{dy^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau,$$

$$q_z - q_{z+\Delta z} = k \frac{d^2t}{dz^2} \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau.$$

Addiert man diese drei Gröſsen, so ergiebt sich für w

$$w = k \left(\frac{d^2t}{dx^2} + \frac{d^2t}{dy^2} + \frac{d^2t}{dz^2}\right) \Delta x \Delta y \Delta z \Delta \tau.$$

Die Masse μ des Parallelepipedons ist gleich $\mu = \varrho \Delta x \Delta y \Delta z$; die in ihm zurückgebliebene Wärmemenge w bewirkt die Temperaturzunahme Δt, wobei $w = c \mu \Delta t$ ist, wo c die Wärmekapazität der Substanz bedeutet. Substituiert man μ und vergleicht dieses w mit dem früheren, so erhält man

$$k\left(\frac{d^2t}{dx^2}+\frac{d^2t}{dy^2}+\frac{d^2t}{dz^2}\right)\Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta\tau = c\varrho\,\Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta t.$$

Dividiert man nun durch $c\varrho\,\Delta x\,\Delta y\,\Delta z\,\Delta\tau$ und geht zum Grenzwert über, wobei $\Delta\tau$ als unendlich klein angesehen wird (die Proportionalität von Δq zu dem Zeitintervall $\Delta\tau$ ist desto genauer, je kleiner $\Delta\tau$ ist), so erhält man:

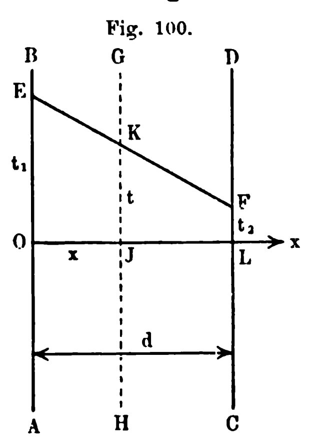
$$\left.\begin{aligned} a^2\left(\frac{d^2t}{dx^2}+\frac{d^2t}{dy^2}+\frac{d^2t}{dz^2}\right) &= \frac{dt}{d\tau} \\ a^2 &= \frac{k}{\varrho c} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (19)$$

Für den Fall des stationären Wärmezustandes, wo t von τ unabhängig ist, ergiebt sich die berühmte Bedingungsgleichung:

$$\frac{d^2t}{dx^2}+\frac{d^2t}{dy^2}+\frac{d^2t}{dz^2}=0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (20)$$

§ 3. Lösung einiger einfacher Aufgaben, die sich auf Wärmeleitung beziehen. Fourier und Poisson haben den Weg zur Lösung der Aufgaben, die sich auf den veränderlichen und stationären Wärmezustand der Körper beziehen, gegeben. Wir können uns hier nur mit der Lösung einiger der einfachsten Aufgaben befassen.

Fig. 100.



I. Berechnung des stationären Wärmezustandes einer Wand. Gegeben ist eine Wand oder Platte, die von zwei parallelen Flächen AB und CD (Fig. 100) begrenzt ist; die Ränder der Flächen sind so weit von der betrachteten Stelle entfernt, dafs die Flächen als unendlich grofs angesehen werden können; d sei die Dicke der Wand. Die Temperaturen t_1 und t_2 der Seiten AB und CD werden längere Zeit konstant erhalten, wobei beispielsweise $t_1 > t_2$ sein mag. Zu bestimmen ist der stationäre Wärmezustand der Wand, d. h. die Temperatur t als Funktion der Koordinaten der Punkte innerhalb der Wand.

Als Anfangspunkt der Koordinaten wählen wir den Punkt O in der Ebene AB und ziehen die Achse x senkrecht zu den Ebenen AB und CD. Da alle Teile der Wand untereinander identisch sind, so ist es klar, dafs die auf einer zu AB parallelen Ebene liegenden Punkte, z. B. auf GH, die gleiche Temperatur besitzen oder dafs die isothermen Flächen (S. 327) den Seiten der Wand parallele Ebenen sind. Hieraus

folgt, dafs t von y und z unabhängig ist, d. h., dafs $t = f(x)$. Die Gleichung (20) ergiebt in diesem Falle

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = 0; \quad \frac{dt}{dx} = B,$$

d. h.

$$t = A + Bx \quad \ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

wo A und B zwei konstante Gröfsen sind, welche auf Grund der Bedingung, dafs $t = t_1$ bei $x = 0$ und $t = t_2$ bei $x = d$, gefunden werden können. Es ist also

$$t_1 = A, \quad t_2 = A + Bd = t_1 + Bd.$$

Hiernach ist $A = t_1$ und

$$B = \frac{t_2 - t_1}{d} = -\frac{t_1 - t_2}{d}.$$

Schliefslich erhalten wir

$$t = t_1 - \frac{t_1 - t_2}{d} x \quad \ldots\ldots\ldots \quad (22)$$

Für das Temperaturgefälle in der Richtung x finden wir

$$-\frac{dt}{dx} = B = \frac{t_1 - t_2}{d} \quad \ldots\ldots \quad (22, a)$$

Die Temperatur ist eine lineare Funktion von x, das Gefälle ist überall das gleiche. Wir bemerken, dafs die erhaltene Lösung, streng genommen, blofs eine Umschreibung unserer Grundannahme von der Proportionalität zwischen der durchströmenden Wärmemenge q und dem Temperaturgefälle ist. Da die Wärme überall von AB nach CD in der Richtung Ox strömt, ohne sich quantitativ zu ändern, so ist es klar, dafs wir, wo sich auch immer das Flächenelement σ, welches senkrecht zu Ox ist, befinden möge, ein und dasselbe q erhalten. Wenn aber $q = Const$ ist, so mufs auch das Gefälle stetig sein, d. h. wir können direkt schreiben $\frac{dt}{dx} = Const.$

Trägt man auf den Koordinatenachsen $OE = t_1$ und $LF = t_2$ ab, so stellt die Gerade EF das Gesetz der Temperaturänderung im Innern der Wand dar. Die Temperatur der Punkte der Ebene GH ist gleich $t = JK$.

Die Formel (21) bezieht sich auf den Fall, wo k von t unabhängig ist. Handelt es sich um eine Wand, so läfst sich ohne Schwierigkeit auch der Fall, in dem $k = \varphi(t)$ ist, untersuchen. Wir müssen in jedem Falle $q = Const$ haben, d. h., dafs q von x unabhängig ist. Dann aber ergiebt (10) $k\frac{dt}{dx} = B$ oder $\varphi(t)\frac{dt}{dx} = B$, wo B eine konstante Zahl ist. Hieraus läfst sich $t = f(x)$ leicht berechnen. Setzen wir z. B.

$$k = k_0(1 + \alpha t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (23)$$

wo k_0 den Wert der Gröſse k bei $t = 0$ bedeutet. Dann erhalten wir

$$k_0 (1 + \alpha t) \frac{dt}{dx} = B, \quad k_0 (1 + \alpha t)\, dt = B\, dx,$$

$$k_0 \int (1 + \alpha t)\, dt = B \int dx + A,$$

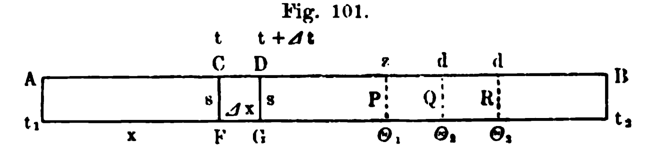
wo A eine konstante Zahl ist. Schlieſslich ergiebt sich hieraus

$$k_0 (t + \tfrac{1}{2} \alpha t^2) = A + Bx \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Die Gröſsen A und B werden wie früher bestimmt. Die erhaltene Formel zeigt, daſs in dem Falle, für den die Formel (23) gilt, die Gerade EF (Fig. 100) durch den Bogen einer Parabel, die durch die Punkte E und F hindurchgeht, ersetzt wird.

II. Berechnung des stationären Wärmezustandes eines Stabes. Gegeben ist ein homogener Stab AB (Fig. 101), welcher den Querschnitt s, den Umfang des Querschnitts p, die Länge l und die

Fig. 101.



Koeffizienten der inneren und äuſseren Leitungsfähigkeit k und h besitzt. Die Enden A und B werden bei den Temperaturen t_1 und t_2 erhalten, welche von der Temperatur des umgebenden Mediums an gerechnet werden. Gesucht wird die stationäre Verteilung der Temperatur im Stabe, wobei vorausgesetzt wird, daſs der Querschnitt s so klein ist, daſs eine und dieselbe Temperatur t für alle Punkte desselben angenommen werden kann, d. h. unter der Voraussetzung, daſs $t = F(x)$, wo x die Entfernung des Querschnitts s von dem Ende A bedeutet.

Wir denken uns nun die einander unendlich nahen Querschnitte CF und DG durch den Stab hindurchgelegt und nehmen an, daſs die Wärmemenge q_1, welche durch CF in den Abschnitt $CDFG$ des Stabes gelangt, gleich sei der durch DG entweichenden Wärmemenge q_2 plus der Wärmemenge q_3, welche durch die Seitenflächen σ desselben Abschnitts verloren geht. Wir erhalten also $q_1 = q_2 + q_3$. Durch CF tritt die Wärmemenge $q_1 = -ks\tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_x$ ein; der Index x bezeichnet wiederum, daſs das Gefälle $-\frac{dt}{dx}$ für denjenigen Querschnitt angenommen wird, dessen Abstand von A gleich x ist. Durch den Querschnitt DG entweicht die Wärmemenge

$$q_2 = -ks\tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_{x + \Delta x} = -ks\tau \left(\frac{dt}{dx}\right)_x - ks\tau \frac{d^2 t}{dx^2} \Delta x.$$

Die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen wir. Durch die Seitenfläche entweicht die Wärmemenge $q_3 = h\sigma t\tau$; es ist aber $\sigma = p\Delta x$, folglich

$$q_3 = hpt\tau\Delta x.$$

Substituiert man die gefundenen Werte q_1, q_2 und q_3 in die Gleichung $q_1 = q_2 + q_3$, so erhält man nach Kürzung der gleichen Glieder und nach Division durch $ks\tau\Delta x$

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = \frac{hp}{ks} t \quad \text{. . . . . (25)}$$

Dieser Gleichung mufs die gesuchte Temperatur t als Funktion von x genügen. Führen wir nun die Bezeichnung

$$a^2 = \frac{hp}{ks} \quad \text{. . . . . (26)}$$

ein. Für einen **runden** Stab, dessen Querschnitt den Radius R besitzt, haben wir $s = \pi R^2$, $p = 2\pi R$, und folglich

$$a^2 = \frac{2h}{kR} \quad \text{. . . . . (27)}$$

Die Dimension der Gröfse $\frac{h}{k}$ ist gleich L^{-1}, die Peripherie p ist von der Dimension L und die Fläche s von der Dimension L^2, folglich ist die Dimension der Gröfse a^2:

$$[a^2] = \frac{1}{L^2} \quad \text{. . . . . (28)}$$

Die Gleichung (25) schreiben wir in der Form

$$\frac{d^2 t}{dx^2} = a^2 t \quad \text{. . . . . (29)}$$

Einer solchen linearen Gleichung mit konstanten Koeffizienten und ohne das letzte Glied, d. h. ohne das Glied, welches nur x enthält, genügt eine Funktion von der Form $t = e^{\alpha x}$. Substituiert man diese in (29) und kürzt den Faktor $e^{\alpha x}$, so erhält man $\alpha^2 = a^2$. Hieraus ergeben sich zwei Werte für α:

$$\alpha_1 = -a = -\sqrt{\frac{hp}{ks}}, \quad \alpha_2 = +a = +\sqrt{\frac{hp}{ks}}.$$

Die vollständige Lösung der Gleichung (29) ist

$$t = Ae^{-ax} + Be^{ax} \quad \text{. . . . . . . (30)}$$

oder

$$t = Ae^{-\sqrt{\frac{hp}{ks}}x} + Be^{\sqrt{\frac{hp}{ks}}x} \quad \text{. . . . . . (31)}$$

wo A und B Konstanten sind, deren Wert durch die Bedingung, dafs $t = t_1$ bei $x = 0$ und $t = t_2$ bei $x = l$ bestimmt wird. Diese Bedingungen sind:

$$\left.\begin{aligned} t_1 &= A + B \\ t_2 &= Ae^{-al} + Be^{al} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (31,\mathrm{a})$$

Bestimmt man hieraus A und B und substituiert diese in (30), so erhält man die vollständige Lösung unserer Aufgabe. Die Formel (28) zeigt, dafs die Gröfse ax von der Dimension Null ist, wie dies auch sein mufs, da diese Gröfse als Exponent, d. h. als abstrakte Zahl auftritt.

Für einen sehr langen Stab, bei dem das eine Ende die Temperatur t_0 besitzt, das andere Ende aber so weit entfernt ist, dafs seine Temperatur der Temperatur Null des umgebenden Mediums gleich bleibt, gestaltet sich die Formel einfacher. Der Theorie nach ist anzunehmen, dafs $t = 0$ bei $x = \infty$. Es wächst aber e^{ax} unbegrenzt, wenn x wächst, daher ergiebt die letzte Bedingung $B = 0$. Weiter ist $t = t_0$ bei $x = 0$; dies ergiebt $A = t_0$, so dafs schliefslich

$$t = t_0 e^{-\sqrt{\frac{hp}{ks}}\,x} \quad \ldots \ldots \quad (32)$$

Wir wollen nun zeigen, wie A und B in (30) zu bestimmen sind, wenn das Ende $x = 0$ bei der Temperatur t_0 erhalten wird, das Ende $x = l$ aber frei im umgebenden Medium verbleibt, wobei es von selbst irgend eine unbekannte Temperatur t_l annimmt. Die erste Bedingung ergiebt

$$A + B = t_0 \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

Die Wärmemenge q, welche zu demjenigen Ende des Stabes strömt, für welches $x = l$ ist, ist gleich $-ks\left(\frac{dt}{dx}\right)_l \tau$; sie mufs derjenigen Wärmemenge gleich sein, welche die Endfläche s verliert, hiernach ist

$$-ks\left(\frac{dt}{dx}\right)_l \tau = hs\tau t_l$$

oder

$$-k\left(\frac{dt}{dx}\right)_l = ht_l \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

Die Formel (30) ergiebt

$$t_l = Ae^{-al} + Be^{al}, \quad \left(\frac{dt}{dx}\right)_l = -aAe^{-al} + aBe^{al}.$$

Substituieren wir diese beiden Ausdrücke in (34), so finden wir

$$A(ak - h)e^{-al} - B(ak + h)e^{al} = 0 \quad \ldots \quad (35)$$

Aus den Formeln (33) und (35) können die gesuchten Gröfsen A und B bestimmt werden.

Wir wollen nun ein wichtiges Theorem über die Temperaturen dreier in gleichem Abstande voneinander befindlichen Querschnitte beweisen. Es seien Θ_1, Θ_2, Θ_3 die Temperaturen von drei Querschnitten P, Q und R (Fig. 101), deren Abstände von dem Ende A gleich z, $z + d$ und $z + 2d$ seien. Nach Formel (30) haben wir

$$\Theta_1 = Ae^{-az} + Be^{az}, \quad \Theta_2 = Ae^{-a(z+d)} + Be^{a(z+d)},$$
$$\Theta_3 = Ae^{-a(z+2d)} + Be^{a(z+2d)}.$$

Hiernach ist

$$\frac{\Theta_1 + \Theta_3}{\Theta_2} = \frac{Ae^{-az}(1 + e^{-2ad}) + Be^{az}(1 + e^{2ad})}{Ae^{-a(z+d)} + Be^{a(z+d)}}$$
$$= \frac{Ae^{-a(z+d)}(e^{ad} + e^{-ad}) + Be^{a(z+d)}(e^{-ad} + e^{ad})}{Ae^{-a(z+d)} + Be^{a(z+d)}} = e^{ad} + e^{-ad}.$$

Die Gröfse z sowie die Koeffizienten A und B heben sich.

Hieraus folgt, dafs der Bruch $(\Theta_1 + \Theta_3) : \Theta_2$ für den gegebenen Stab nur von seinen physikalischen Eigenschaften (k und h), von den geometrischen Eigenschaften des Querschnitts (s und p) des Stabes und von dem Abstande d, in welchem sich die drei Querschnitte voneinander befinden, abhängt; dieser Bruch ist unabhängig sowohl von der Länge l des Stabes, von den Temperaturen t_1 und t_2 der Enden desselben, sowie auch von der Stelle, an welcher die drei Querschnitte des Stabes genommen sind. Nimmt man nun drei andere Querschnitte in den nämlichen Abständen voneinander, und sind die Temperaturen derselben $\Theta_4, \Theta_5, \Theta_6$ oder $\Theta_7, \Theta_8, \Theta_9$ u. s. w., so ist

$$\frac{\Theta_1 + \Theta_3}{\Theta_2} = \frac{\Theta_4 + \Theta_6}{\Theta_5} = \frac{\Theta_7 + \Theta_9}{\Theta_8} = \cdots$$
$$= e^{ad} + e^{-ad} = 2n \quad \ldots \ldots \quad (36)$$

wo n eine konstante Zahl ist. Die Gleichung

$$2n = e^{ad} + e^{-ad} \quad \ldots \ldots \quad (37)$$

ergiebt

$$e^{2ad} - 2ne^{ad} + 1 = 0, \quad e^{ad} = n \pm \sqrt{n^2 - 1}.$$

Die beiden Wurzeln besitzen reziproke Werte, da

$$(n - \sqrt{n^2 - 1})^{-1} = n + \sqrt{n^2 - 1}.$$

Hieraus folgt, dafs die eine Wurzel gleich e^{ad}, die andere gleich e^{-ad} ist; die Gleichung (37) zeigt in der That, dafs e^{ad} und e^{-ad} einer und derselben Gleichung genügen. Offenbar ist $e^{ad} > 1$; hieraus folgt

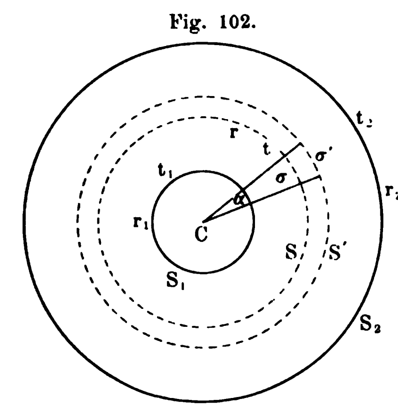
$$e^{ad} = n + \sqrt{n^2 - 1} \quad \ldots \ldots \quad (38)$$

Die Kurve, welche die Abhängigkeit $t = f(x)$ ausdrückt, ist gegen die x-Achse hin gekrümmt; hieraus folgt, dafs $\Theta_2 < \frac{1}{2}(\Theta_1 + \Theta_3)$

oder, daſs $(\Theta_1 + \Theta_3) : \Theta_2$ gröſser als 2 ist. Daher ist $n > 1$ und kann die Wurzel nicht imaginär sein.

III. **Berechnung des stationären Wärmezustandes einer Kugelschale.** Eine Kugelschale, begrenzt von den Flächen S_1 und S_2, deren Radien r_1 und r_2 sind, besitzt den Wärmeleitungskoeffizienten k. Die Flächen S_1 und S_2 werden bei den konstanten Temperaturen t_1 und t_2 erhalten; gesucht wird der stationäre Zustand der Kugelschale, d. h. die Temperatur t in einem beliebigen Punkte derselben. Wir führen die Polarkoordinaten r, φ und ψ ein, deren Anfangspunkt im Zentrum liegt. Aus Symmetriegründen ist es klar, daſs t nur Funktion von r ist, und daſs die isothermen Flächen konzentrische Kugelflächen mit gemeinsamem Zentrum in C sind. Wir haben also $t = f(r)$; suchen wir nun die Bedingung, welcher diese Funktion genügen muſs. Wir denken uns zwei unendlich nahe Kugelflächen S und S' und nehmen an, daſs S den Radius r und die Temperatur t besäſse. Wir nehmen auf der Fläche S das Element σ, welches, in Polarkoordinaten ausgedrückt, gleich ist $\sigma = r^2 \sin\varphi d\varphi d\psi$, und es sei σ' ein Element der Fläche S', welches aus letzterer durch denselben Körperwinkel α bei C ausgeschnitten wird, ebenso wie σ; es ist klar, daſs $\sigma' = (r + \Delta r)^2 \sin\varphi d\varphi d\psi = (r^2 + 2r\Delta r) \sin\varphi d\varphi d\psi$, wenn man das Quadrat der Gröſse Δr vernachlässigt. Der Körperwinkel α schneidet aus der zwischen S und S' liegenden Kugelschale ein Volumenelement aus, durch dessen Seitenfläche keine Wärme hindurchströmt, da das Temperaturgefälle in den zu den Radien r senkrechten Richtungen gleich Null ist; die Wärme strömt nur in der Richtung der Radien. Hiernach ist klar, daſs die durch σ hindurchgehende Wärmemenge q_r gleich ist der Wärmemenge $q_{r+\Delta r}$, welche durch σ' hindurchströmt.

Fig. 102.



Wir haben

$$q_r = -k\sigma\tau\left(\frac{dt}{dr}\right)_r = -k\tau r^2 \sin\varphi\, d\varphi\, d\psi \left(\frac{dt}{dr}\right)_r.$$

Desgleichen ist

$$q_{r+\Delta r} = -k\sigma'\tau\left(\frac{dt}{dr}\right)_{r+\Delta r}.$$

Substituieren wir

$$\sigma' = (r^2 + 2r\Delta r) \sin\varphi\, d\varphi\, d\psi$$

und

$$\left(\frac{dt}{dr}\right)_{r+\Delta r} = \left(\frac{dt}{dr}\right)_r + \frac{d^2 t}{dr^2}\Delta r,$$

so erhalten wir

$$q_{r+\Delta r} = -(r^2 + 2r\Delta r)\sin\varphi\, d\varphi\, d\psi \left[\left(\frac{dt}{dr}\right)_r + \frac{d^2 t}{dr^2}\Delta r\right] k\tau.$$

Multipliziert man die einzelnen Glieder miteinander und vernachlässigt die unendlich kleinen Gröfsen höherer Ordnung, so ergiebt sich

$$q_{r+\Delta r} = -k\tau \sin\varphi\, d\varphi\, d\psi \left[r^2\left(\frac{dt}{dr}\right)_r + 2r\left(\frac{dt}{dr}\right)_r\Delta r + r^2\frac{d^2 t}{dr^2}\Delta r\right].$$

Setzt man q_r gleich $q_{r+\Delta r}$, kürzt die gleichen Glieder und dividiert alles durch $-k\tau r^2 \sin\varphi\, d\varphi\, d\psi\, \Delta r$, so erhält man

$$\frac{d^2 t}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dt}{dr} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Dies ist die Bedingungsgleichung, welcher die Funktion $t = f(r)$ genügen mufs. Wir bemerken, dafs man (39) aus der Formel (20) durch einfache Umformung erhalten kann, indem man $t = f(r)$ setzt, wo $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ist.

Um die Gleichung (39) zu lösen, setzen wir $\frac{dt}{dr} = z$; dann erhalten wir

$$\frac{dz}{dr} + \frac{2z}{r} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dz}{z} + 2\frac{dr}{r} = 0.$$

Hiernach ist

$$\int\frac{dz}{z} + 2\int\frac{dr}{r} = C,$$

wo C eine Konstante ist. Weiter erhalten wir hieraus $lg\, z + 2\, lg\, r = C$ oder $lg\, z r^2 = C$. Wenn der Logarithmus konstant ist, so ist auch die Gröfse selbst konstant. Bezeichnen wir diese mit $-B$; somit ist $z r^2 = -B$. Hiernach ist

$$z = \frac{dt}{dr} = -\frac{B}{r^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Dies ergiebt

$$t = -B\int\frac{dr}{r^2} + A,$$

wo A eine Konstante ist; danach ist

$$t = A + \frac{B}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Auf diese Weise ist das Gesetz der Abhängigkeit der Gröfse t von r gefunden. Die Konstanten A und B werden durch die Bedingungen $t = t_1$ bei $r = r_1$ und $t = t_2$ bei $r = r_2$ bestimmt. Dies

ergiebt $t_1 = A + \frac{B}{r_1}$, $t_2 = A + \frac{B}{r_2}$. Hieraus findet man A und B: setzt man diese Gröfsen in (41) ein, so ergiebt sich schliefslich

$$t = \frac{r_2 t_2 - r_1 t_1}{r_2 - r_1} + \frac{r_1 r_2 (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1} \cdot \frac{1}{r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

Wir wollen nun die gesamte Wärmemenge Q, welche in einer Zeiteinheit durch die Oberfläche S hindurchgeht, bestimmen. Offenbar ist

$$Q = -k S \frac{dt}{dr} = -4 \pi k r^2 \frac{dt}{dr}.$$

Das Gefälle $-\frac{dt}{dr}$ ist aber gleich $\frac{r_1 r_2 (t_1 - t_2)}{r_2 - r_1} \cdot \frac{1}{r^2}$; folglich ist

$$Q = 4 \pi k (t_1 - t_2) \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

Diese Gröfse ist von dem Radius r der Oberfläche S unabhängig, wie dies auch sein mufs. Wir bemerken, dafs die Aufgabe noch einfacher gelöst werden kann, wenn man von der augenscheinlichen Thatsache ausgeht, dafs Q von r nicht abhängen darf, d. h., dafs eine und dieselbe Wärmemenge successive durch alle Kugeloberflächen mit verschiedenen Radien r hindurchgehen mufs. In diesem Falle ist es klar, dafs die Wärmemenge q, welche in der Zeit τ durch einen bestimmten Teil σ der Kugeloberflächen hindurchgeht, umgekehrt proportional r^2 sein mufs. Da aber q proportional dem Produkt von k und dem Temperaturgefälle ist, so mufs folglich dieses Produkt umgekehrt proportional r^2 sein; wir müssen also erhalten:

$$-k \frac{dt}{dr} = \frac{C}{r^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

d. h. die Gleichung (40), in der $C : k = B$. Wir haben sogar sofort eine allgemeinere Gleichung erhalten, denn (44) ermöglicht die Untersuchung des Falles, wo k von der Temperatur abhängt, z. B. wenn $k = k_0 (1 + \alpha t)$. Wir haben dann $-k_0 (1 + \alpha t) \frac{dt}{dr} = \frac{C}{r^2}$, eine Gleichung, deren Lösung nicht schwierig ist.

IV. **Berechnung des stationären Wärmezustandes einer Cylinderschale.** Eine unendlich lange Cylinderschale ist durch zwei cylindrische Flächen mit gemeinsamer Achse begrenzt; die Radien der kreisförmigen Querschnitte seien r_1 und r_2. Die innere Fläche (r_1) und die äufsere (r_2) werden auf den Temperaturen t_1 und t_2 erhalten; zu bestimmen ist der stationäre Wärmezustand der Schicht. Wenn der Abstand eines Punktes der Schicht von ihrer Achse r ist, so ist es klar, dafs $t = f(r)$, d. h., dafs die isothermen Flächen Oberflächen von

Cylindern sind, deren gemeinsame Achse mit der Achse der Cylinderschale zusammenfällt. Diese Aufgabe läfst sich, wie die vorige, ebenfalls auf dreierlei Weise lösen. Betrachtet man das Durchströmen der Wärme durch ein Volumenelement der Cylinderschale, welches von unendlich nahen Flächen begrenzt ist, und zwar 1. durch zwei Cylinderflächen mit den Radien r und $r + \Delta r$, 2. durch zwei zur Achse senkrechte Ebenen und 3. durch zwei durch die Achse gehende Ebenen, so kann man folgende Gleichung aufstellen:

$$\frac{d^2 t}{d r^2} + \frac{1}{r}\frac{d t}{d r} = 0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (45)$$

Diese Gleichung läfst sich auch aus (20) ableiten, wenn man die z-Achse längs der Achse der Cylinderschale durchlegt und $t = f(r)$ setzt, wo $r^2 = x^2 + y^2$. Einfacher findet man t, wenn man von der offenbaren Thatsache ausgeht, dafs die Wärmemenge Q, welche in einer Zeiteinheit durch eine beliebige cylindrische Oberfläche S hindurchgeht, deren Radius r, deren Länge l ist und deren Achse mit der Achse der Cylinderschale zusammenfällt, von r unabhängig ist. Die Gröfse der Oberfläche S ist direkt proportional r, folglich ist die Wärmemenge q, welche in der Zeit τ durch einen gegebenen Teil σ der Flächen S hindurchströmt, umgekehrt proportional r. Hieraus folgt, dafs

$$-k\frac{d t}{d r} = \frac{C}{r} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (46)$$

wo C eine konstante Zahl ist. Diese Gleichung ist auch für den Fall leicht zu lösen, wenn $k = k_0(1 + \alpha t)$ ist. Wenn k konstant ist, so ergiebt sich (45) direkt aus (46). Setzten wir für diesen Fall $C : k = B$, so erhalten wir $\frac{d t}{d r} = -\frac{B}{r}$, oder $t = -B\,lg\,r + A$, oder

$$t = A - B\,lg\,r \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (47)$$

Die Konstanten A und B bestimmt man aus den Gleichungen

$$t_1 = A - B\,lg\,r_1, \quad t_2 = A - B\,lg\,r_2.$$

Nachdem man hiernach A und B bestimmt hat, ergiebt sich schliefslich:

$$t = \frac{t_1\,lg\,r_2 - t_2\,lg\,r_1}{lg\,r_2 - lg\,r_1} - \frac{t_1 - t_2}{lg\,r_2 - lg\,r_1}\,lg\,r \quad . \; . \; . \quad (48)$$

Die Wärmemenge Q, welche in einer Zeiteinheit durch die Oberfläche S (Radius r, Länge l) durchströmt, ist gleich

$$Q = -kS\frac{dt}{dr} = -k2\pi rl\frac{dt}{dr} = 2\pi krl\cdot\frac{t_1 - t_2}{lg\,r_2 - lg\,r_1}\cdot\frac{1}{r}$$

oder

$$Q = \frac{2\pi k l}{lg \frac{r_2}{r_1}} (t_1 - t_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49)$$

Die Gröfse r fällt weg, wie dies auch sein mufs.

V. **Über das Eindringen von harmonischen Wärmewellen in einen einseitig begrenzten homogenen Körper.** Wir können uns hier nicht mit denjenigen Problemen beschäftigen, bei denen der **variable** Temperaturzustand eines Körpers unter gegebenen Bedingungen untersucht wird. Doch wollen wir ohne Ableitung nur die Resultate für ein Problem angeben, welches ein grofses praktisches Interesse darbietet.

Denken wir uns einen Körper, der einseitig von einer als unendlich grofs anzunehmenden Ebene begrenzt wird; senkrecht zu dieser Ebene legen wir die x-Achse, positiv ins Innere des Körpers gerichtet, wobei $x = 0$ der Grenzebene entsprechen soll. Der ganze Körper besitzt ursprünglich eine Temperatur, die wir der Einfachheit wegen und, da es sich nur um ihre Änderungen handelt, gleich **Null** annehmen. Nun werde die Ebene $x = 0$ periodischen Temperaturänderungen unterworfen, und zwar soll ihre Temperatur t_0 als Funktion der Zeit τ durch

$$t_0 = C \sin 2\pi \frac{\tau}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, a)$$

ausgedrückt werden. Es entspricht dies einer **harmonischen Schwingung** (Bd. I), wobei T die Zeit einer Periode, $\pm C$ die beiden äufsersten Temperaturen sind, zwischen denen t_0 hin und her schwankt. Man kann C die **thermische Amplitude** nennen. Jede Erwärmung und jede Abkühlung dringt in der Richtung x ins Innere des Körpers, und man sieht leicht ein, dafs sich in dieser Richtung „**Wärmewellen**“ ausbreiten müssen. Die Temperatur t in der Tiefe x ist eine Funktion von x und von der Zeit τ. Die mathematische Analyse, die wir hier nicht bringen, führt zu folgendem Resultat. Wir führen, wie oben, die Bezeichnung

$$a^2 = \frac{k}{\varrho c}$$

ein, s. (9), wo ϱ die Dichte, c die specifische Wärme bedeuten. Die gesuchte Funktion $t = f(x, \tau)$ hat die Form

$$t = C e^{-2\pi \frac{x}{\lambda}} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, b)$$

wo

$$\lambda = 2 \sqrt{\frac{\pi k T}{\varrho c}} = 2 a \sqrt{\pi T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, c)$$

ist. Der Ausdruck (49, b) entspricht vollständig der Gleichung eines Strahles, wobei jedoch die Amplitude mit wachsendem x, d. h. mit der

Tiefe abnimmt. Man kann von einer Dämpfung (Bd. I) der thermischen Schwingung reden, wobei jedoch die Dämpfung nicht etwa an einer bestimmten Stelle im Laufe der Zeit erfolgt, wie wir dies früher bei den gedämpften Schwingungen sahen, sondern die Schwingungen werden in dem Maſse gedämpft, als sie tiefer in den Körper eindringen, d. h. also mit wachsendem x.

Die Gröſse λ ist die Länge einer Wärmewelle, d. h. die in der Richtung x gemessene Entfernung zweier Punkte, die sich in gleicher Wärmephase befinden, also etwa gleichzeitig die Temperatur Null oder die diesen Punkten entsprechenden Maxima oder Minima der Temperatur annehmen. Es folgt dies daraus, daſs der Sinus unverändert bleibt, wenn x um $\pm n\lambda$ geändert wird, wo n eine ganze Zahl bedeutet. Man kann auch sagen, λ sei der Abschnitt der Achse x, um welchen eine Wärmephase innerhalb einer Periode T sich verbreitet. Beispielsweise ist λ die Tiefe, in der sich das der Ebene $x = 0$ zunächst gelegene Temperaturmaximum in dem Augenblicke befindet, wo in dieser Ebene das nächste Maximum entstanden ist.

Die Formel (49, c) giebt uns den interessanten Satz: die Länge der Wärmewellen ist proportional der Quadratwurzel aus der Dauer einer Wärmeperiode.

Während der Zeit T pflanzt sich die Wärmewelle um das Stück λ fort, folglich ist

$$v = \frac{\lambda}{T} = 2\sqrt{\frac{\pi k}{\varrho c T}} = 2a\sqrt{\frac{\pi}{T}} \quad \ldots \quad (49,\text{d})$$

die Geschwindigkeit, mit welcher die Wellen sich in der Richtung x fortpflanzen. Die letzte Formel giebt uns den zweiten Satz: die Geschwindigkeit, mit welcher die Wärmewellen in das Innere des Körpers eindringen, ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dauer einer Wärmeperiode. Durch Elimination von T aus (49, c) und (49, d) erhält man

$$v\lambda = \frac{4\pi k}{\varrho c} = 4\pi a \quad \ldots \ldots \quad (49,\text{e})$$

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Wärmewellen in das Innere des Körpers eindringen, ist umgekehrt proportional der Länge dieser Wellen.

Die Gröſse der Dämpfung, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher die Wärmeamplitude mit wachsendem x abnimmt, wird durch den Faktor

$$e^{-2\pi\frac{x}{\lambda}}$$

charakterisiert. Bei jeder Vergröſserung von x um die Länge λ wird die Amplitude

$$e^{2\pi} = 535 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, f)$$

mal kleiner; bei einer Vergröfserung um $\frac{\lambda}{2}$ wird die Amplitude

$$e^{\pi} = 23 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, g)$$

mal kleiner. Während also an der Oberfläche ($x = 0$) das Maximum der Temperatur C ist, beträgt dasselbe in der Tiefe $\frac{\lambda}{2}$ nur noch $\frac{1}{23}\,C$, in der Tiefe λ nur $\frac{1}{535}\,C$, in der Tiefe 2λ nur $\left(\frac{1}{535}\right)^2 C$ u. s. w. Es ist offenbar

$$e^{-2\pi\frac{x}{\lambda}} = e^{-\frac{x}{a}\sqrt{\frac{\pi}{T}}} = e^{-\frac{v}{2a^2}x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, h)$$

Die Dämpfung ist also um so gröfser, je kleiner die Wärmeperiode T oder die Wellenlänge λ ist; je schneller die Wärmewellen sich bewegen, desto gröfser ist die Dämpfung derselben.

Nehmen wir an, dafs in der Ebene $x = 0$ mehrere periodische Temperaturschwankungen gleichzeitig nebeneinander herlaufen, so dafs t_0 von der Form

$$t_0 = \sum_i C_i \sin\left(2\pi\frac{t}{T_i} + \beta_i\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49. i)$$

ist, wo β_i die Phase der $i$ten Schwankung zur Zeit $\tau = 0$ bedeutet. In diesem Falle ist

$$t = \sum_i t_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, k)$$

wo t_i diejenige Temperatur bedeutet, welche in der Tiefe x zur Zeit τ herrschen würde, wenn in der Ebene $x = 0$ nur die $i$te Temperaturschwankung stattfände. Die verschiedenen Wärmewellen laufen also gleichsam ungestört nebeneinander her.

Die hier dargestellte Lösung unseres Problems kann dazu dienen, uns einigermafsen über die Wärmevorgänge zu orientieren, welche in der Oberflächenschicht der Erde infolge der täglichen und der jährlichen Periode der Erwärmung der Oberfläche der Erde stattfinden. Allerdings ähnelt der geophysikalische Vorgang nur ganz entfernt dem soeben besprochenen theoretischen. Die beiden Perioden, besonders die tägliche, verlaufen durchaus nicht regelmäfsig und entsprechen selbst in ihrem mittleren Verlaufe nicht dem Sinusgesetz; aufserdem ist die in Betracht kommende Oberflächenschicht wohl nur in seltenen Fällen als homogen anzunehmen. Trotzdem giebt uns die Lösung der obigen theoretischen Aufgabe gewisse interessante Aufschlüsse über das Eindringen der täglichen und der jährlichen Wärmewellen in das Erdinnere.

Da $\sqrt{365} = 19$ ist, so geben uns die obigen Sätze:

Die tägliche Wärmewelle pflanzt sich 19 mal schneller fort als die jährliche; die Länge λ_1 der täglichen Wärmewelle ist 19 mal kleiner als die Länge λ_2 der jährlichen. Die Dämpfung der täglichen Wärmewelle geht 19 mal schneller vor sich als die der jährlichen.

Quetelet fand in Brüssel die Länge λ_1 der jährlichen Wellenlänge gleich 19 m. Je nach der Bodenbeschaffenheit mufs dieselbe in weiten Grenzen schwanken.

Nehmen wir die Wellenlänge λ_1 für die jährliche Periode

$$\lambda_1 = 19 \text{ m}$$

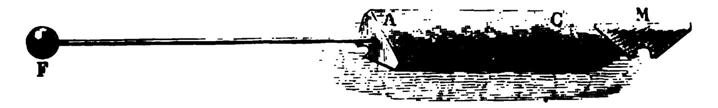
an, so würden wir für die Wellenlänge der täglichen Periode

$$\lambda_2 = 1 \text{ m}$$

erhalten. Die Formeln (49, f) und (49, g) ergeben folgendes Resultat: Wenn an der Oberfläche der Erde z. B. das sommerliche Maximum der Temperatur eintritt, so haben wir in einer Tiefe von $9^1/_2$ m das 23 fach abgeschwächte Minimum des vorhergehenden Winters und in einer Tiefe von 19 m das 535 fach abgeschwächte Maximum vom vorhergehenden Sommer. Die gleich grofsen Abschwächungen der täglichen Maxima und Minima finden wir bereits in einer Tiefe von 0,5 m nach 12 Stunden und in einer Tiefe von 1 m nach 24 Stunden.

§ 4. Experimentelle Untersuchung der relativen Wärmeleitungsfähigkeit fester Körper. Wir wollen auf einige Versuche hinweisen, die auf dem Wärmeleitungsvermögen der Körper beruhen, und dann zu den Bestimmungsmethoden des Verhältnisses der Koeffizienten k des Wärmeleitungsvermögens verschiedener Körper übergehen. In den elementaren Lehrbüchern der Physik werden verschiedene Versuche, die auf der gröfseren oder geringeren Wärmeleitungsfähigkeit der Körper beruhen, angeführt. Hierher gehört der Einflufs metallischer Netze auf die räumliche Ausdehnung des Brennens von Gasen und die hierauf beruhende Davysche Sicherheitslampe; ferner der Versuch, in einem papierenen Sacke Wasser zum Sieden, ja sogar Blei zum Schmelzen zu bringen u. s. w. Auch bei dem Versuche von Trevelian

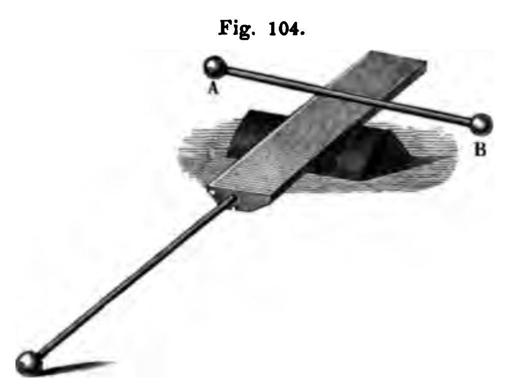
Fig. 103.



spielt die Wärmeleitungsfähigkeit eine Hauptrolle; dieser Versuch besteht in Folgendem. Ein dreikantiges Messingprisma ABC (Fig. 103), welches mit einem Holzgriff versehen ist und längs einer der Kanten eine Rinne hat (s. den Durchschnitt M), wird stark erwärmt. Man legt

das Prisma, wie Fig. 104 zeigt, auf einen horizontalen Bleiklotz in der Weise, dafs es sich in zwei Punkten auf letzteren stützt. Dann giebt man dem Prisma einen leichten Stofs von der Seite, so dafs es zu schwanken beginnt und sich dabei abwechselnd auf den einen und den anderen Punkt stützt. Das nicht erwärmte Prisma nimmt nach einigem Schwanken seine frühere Lage ein; das erwärmte Prisma fährt dagegen fort, so rasch zu oscillieren, dafs es einen recht hohen Ton giebt. Hierbei ist die Amplitude der Oscillationen so gering, dafs die Bewegung des Prismas dem Auge nicht wahrnehmbar ist. Diese Erscheinung erklärt sich auf folgende Weise. Jedesmal wenn das Prisma bei etwas seitlicher Drehung den Bleicylinder in einem Punkte berührt, übergiebt es dem letzteren eine gewisse Wärmemenge. Infolgedessen entsteht eine Erwärmung der Bleioberfläche, und da Blei nicht zu den besten Wärmeleitern gehört, so dehnt es sich aus, d. h. es bildet sich unter dem Stützpunkte des Prismas eine Erhebung. Es ist leicht verständlich, dafs die Entstehung dieser Erhebung auf das Prisma als Stofs von unten nach oben einwirken mufs. Schwankt dann das Prisma auf die andere Seite und stützt sich auf einen anderen Punkt, so tritt dieselbe Erscheinung ein, d. h. es erhält wiederum einen Stofs von unten nach oben. Diese rasch aufeinander folgenden Stöfse unterhalten die oscillierende Bewegung des Prismas, welche so schnell vor sich geht, dafs das Prisma einen Ton giebt. Legt man auf das Prisma den Stab AB (Fig. 104), so wird der Ton tiefer. Nimmt man statt des Bleies einen besseren Wärmeleiter, z. B. Kupfer, so gelingt der Versuch nicht. Die dem Kupfer übergebene Wärme verbreitet sich rasch und bewirkt nur eine schwache lokale Erwärmung und demzufolge auch nur eine schwache Ausdehnung. Man kann aber Blei durch Steinsalz, Bergkrystall und einige andere Minerale ersetzen. Das Prisma mufs dagegen aus solchem Material angefertigt sein, welches die Wärme gut leitet.

Fig. 104.

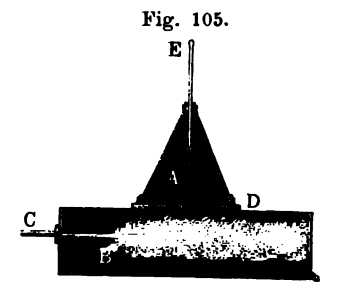


A. S. Popow hat eine interessante Abänderung dieses Experimentes erdacht. Auf eine horizontale Metallplatte wird ein dünnes Blatt aus Glimmer, dessen Ränder ein wenig aufgebogen sind, gelegt. Legt man auf letzteres einen erhitzten Metallcylinder, so beginnt dieser vorwärts und rückwärts von dem einen Rande zum anderen zu rollen. Die Erhebungen, welche die Bewegung des Cylinders unterhalten, ent-

stehen hier auf der Glimmerplatte. Ein abgestumpfter Kegel rollt unter den nämlichen Bedingungen um seine geometrische Spitze. Eine cylindrisch gekrümmte Metallplatte schwankt von der einen Seite zur anderen. Der erste leichte Stofs ruft in allen Fällen eine Bewegung hervor, welche so lange andauert, als die Temperaturdifferenz 60° bis 70° übersteigt. Die Metallplatte unter dem Blatt aus Glimmer ist zur Abkühlung des letzteren erforderlich. Ersetzt man sie durch Glas, so hört die Bewegung infolge starker Erhitzung des Glimmers rasch auf.

Wir gehen nun zu den Methoden der Vergleichung der Koeffizienten k für verschiedene Substanzen über. Schon Fourier konstruierte einen Apparat, den er Kontaktthermometer nannte, zum Vergleich der Wärmeleitung verschiedener Körper. Auf einen dünnwandigen Metallkasten (Fig. 105), welcher durch einen Dampfstrom erwärmt wird, legt man die Platte D aus der zu untersuchenden Substanz; auf letztere wird das konische Gefäfs A gestellt, welches mit Quecksilber gefüllt ist und das Thermometer E enthält. Die Basis des Gefäfses A bildet eine dünne Membran. Aus dem Steigen der Temperatur des Quecksilbers läfst sich auf die Wärmeleitung der Platte D schliefsen. Da dieser Apparat durchaus keine genauen Resultate liefern kann, so entwickeln wir nicht weiter die Formel, welche das Verhältnis der Koeffizienten k für verschiedene Platten ergiebt.

Fig. 105.



Die ersten Versuche einer genauen Bestimmung der Gröfse k wurden von Péclet angestellt. Sein Apparat bestand aus einem Cylinder, welcher eine Gewichtsmenge P Wasser von der Temperatur t enthielt; als Boden des Cylinders diente die zu untersuchende Metallplatte. Die untere Fläche derselben wurde von erwärmtem Wasser, welches sich in einem anderen gröfseren Gefäfse befand, berührt. Das Wasser besafs eine gewisse Temperatur $T > t$. Durch die Metallplatte teilte sich die Wärme dem Wasser im Cylinder mit, dessen Temperatur in einem bestimmten Zeitintervall bis t' stieg. Indem Péclet die Geschwindigkeit der Erwärmung des Wassers im Cylinder untersuchte, konnte er die Wärmemenge q bestimmen, welche in einer Zeiteinheit durch die Platte bei verschiedenen Temperaturdifferenzen $T - t'$ durchströmte. Der Theorie nach ist

$$q = -ks\frac{dt}{dx} = -ks\frac{T - t'}{d} \quad \cdots \cdots \quad (50)$$

wo s die Grundfläche, d die Dicke der Platte, s. (22, a), S. 339, bedeutet. Die ersten Versuche ergaben jedoch ein von d fast unabhängiges q. Dieses eigentümliche Resultat erklärte Péclet ganz richtig dadurch,

dafs die unmittelbar an beide Seiten der Oberfläche der Metallplatte angrenzenden Wasserschichten sich an diese dicht anlegen und mit ihr ein System bilden, dessen Wärmeleitungsfähigkeit von der Dicke der Metallplatte fast unabhängig ist; die Hauptrolle spielen die adhärierenden Wasserschichten, welche im Vergleich zur Platte die Wärme sehr schlecht leiten. Péclet konstruierte darauf einen komplizierteren Apparat, bei dem der soeben erwähnte Umstand beseitigt war. Das obere Gefäfs, welches eine bestimmte Gewichtsmenge Wasser enthielt, war von einem breiteren Gefäfse umgeben. Der Zwischenraum zwischen beiden Gefäfsen war mit einer schlecht leitenden Substanz gefüllt und unterhalb durch einen Korkring geschlossen, an welchem die zu untersuchende Metallplatte befestigt war, die auf diese Weise den Boden des oberen Gefäfses bildete und das im unteren Gefäfse befindliche Wasser berührte. Beide Oberflächen der Platte wurden nun ununterbrochen von Bürsten gefegt und auf diese Weise die adhärierenden Wasserschichten weggenommen. Die mit diesem Apparate angestellten Versuche zeigten, dafs q thatsächlich umgekehrt proportional ist der Dicke d der Platte. Hierdurch wird die Richtigkeit der Theorie bestätigt, nach welcher die Wärmemenge q proportional dem Temperaturgefälle angenommen wird. Nachdem Péclet q gefunden hatte, konnte er auch den Zahlenwert des Koeffizienten k, unter Benutzung von Formel (50), bestimmen. Wenn man die von Péclet gefundenen Zahlen in C. G. S.-Einheiten ausdrückt, so ist beispielsweise für Blei $k = 0{,}0382$. Die Zahl ist indes bedeutend kleiner als die richtige.

Fourier und Péclet hatten die Wärmeleitungsfähigkeit plattenförmiger Körper untersucht; Calvert und Johnson bestimmten die Wärmemenge, welche durch einen kurzen Stab geht.

Wir gehen nun zu den Versuchen mit Stäben über, welche an einem oder an beiden Enden erwärmt werden, bis sie den stationären Wärmezustand erreichen. Das Gesetz der Verteilung der Temperaturen sowie einige Eigenschaften derselben sind auf S. 341 und 344 gegeben.

Hierher gehört in erster Linie der Versuch von Ingenhous (oder Ingen-Hausz): eine Anzahl gleich dicker, aus verschiedenem Material angefertigter Stäbe ist in horizontaler Lage nebeneinander in die Seitenwand eines Gefäfses eingestellt, welches heifses, oder besser, siedendes Wasser enthält. Die Oberfläche der Stäbe ist mit einer dünnen Wachsschicht bedeckt, welche, an den Enden beginnend, die dem Gefäfse mit Wasser näher sind, schmilzt. Nach Ablauf genügender Zeit hört das Schmelzen des Wachses auf, wobei die Länge x desjenigen Teiles des Stabes, an dem das Wachs geschmolzen ist, desto gröfser ist, je besser der Stab die Wärme leitet. Dieser Versuch kann sogar zu einer angenäherten Bestimmung des Verhältnisses der Koeffizienten $k_1 : k_2$

zweier Stäbe dienen. Es seien x_1 und x_2 die Längen der Teile dieser Stäbe, an denen das Wachs schmolz, t_0 die Temperatur des Wassers und t die Schmelztemperatur des Wachses. Die Formel (32) ergiebt

$$t = t_0 e^{-a_1 x_1}, \quad t = t_0 e^{-a_2 x_2},$$

wo

$$a_1 = \sqrt{\frac{h p}{k_1 s}}, \quad a_2 = \sqrt{\frac{h p}{k_2 s}}:$$

die Gröſse h (Abkühlung an der Wachsoberfläche), der Umfang p und die Fläche s des Querschnittes sind bei allen Stäben die gleichen. Die beiden Ausdrücke für t ergeben

$$a_1 x_1 = a_2 x_2 \quad \text{oder} \quad \frac{h p}{k_1 s} x_1^2 = \frac{h p}{k_2 s} x_2^2,$$

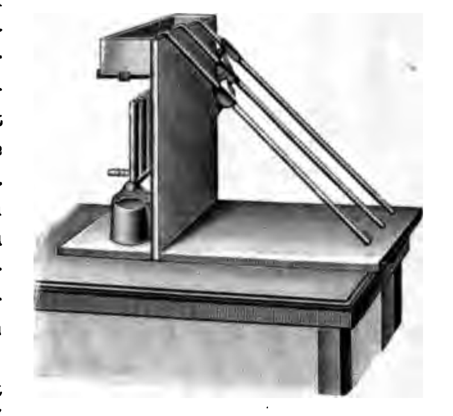
wonach

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1^2}{x_2^2}.$$

Die Koeffizienten der Wärmeleitungsfähigkeit sind direkt proportional den Quadraten der Strecken, auf denen das Schmelzen des Wachses erfolgte.

Eine für Vorlesungen sehr geeignete Abänderung des Apparates von Ingenhous ist von Hesehus vorgeschlagen worden. Die Stäbe werden geneigt aufgestellt (Fig. 106) und mit den umgebogenen Enden in siedendes Wasser getaucht. Die Oberfläche der Stäbe wird mit einer Schicht Paraffin bedeckt; auf den oberen Teil der Stäbe werden kleine Paraffinstückchen aufgesetzt, welche mit gebogenen Kupferplättchen, wie die Figur zeigt, bedeckt sind. Während des Versuchs gleiten diese Paraffinstückchen bis zu der Stelle nach unten, an welcher die Temperatur der Schmelztemperatur des Paraffins gleich kommt.

Fig. 106.

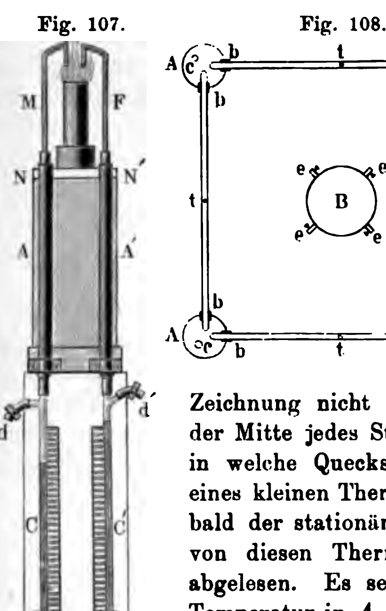


Ein sehr bequemer Apparat zum Demonstrieren (Fig. 107 a. f. S.) ist von Petruschewski konstruiert worden. Das obere Ende des umgebogenen Kupferstabes M wird mittels einer Gasflamme erwärmt. Das untere Ende ist in die Kupferröhre A eingesetzt, welche als Reservoir eines Thermoskopes dient; letzteres ist mit der Röhre C versehen, welche Flüssigkeit enthält; die Röhre d dient zum vorläufigen Einsaugen der Flüssigkeit aus dem kleinen Gefäſse P. Das System

$MAdCP$ unterscheidet sich von dem System $FA'd'C'P'$ blofs dadurch, dafs bei letzterem der Metallstab F aus Eisen angefertigt ist. Je besser der Stab die Wärme leitet, desto mehr sinkt die Flüssigkeit in der entsprechenden Röhre.

Ein anderer Apparat, welcher zum Vergleich der Koeffizienten k und h verschiedenartiger Stäbe dienen kann (Fig. 108), ist von mir konstruiert worden. Vier Metallstäbe bb sind mit ihren Enden in vier Erwärmungsapparate A eingestellt, welche mit einer Abkühlungsvorrichtung C versehen sind. In A siedet Wasser; durch c strömt Wasser, welches aus dem Reservoir B durch Röhren, die in der Zeichnung nicht abgebildet sind, geleitet wird. In der Mitte jedes Stabes befindet sich eine Vertiefung, in welche Quecksilber gegossen und das Reservoir eines kleinen Thermometers t hineingesetzt wird. Sobald der stationäre Zustand eingetreten ist, wird die von diesen Thermometern angegebene Temperatur abgelesen. Es seien T und t die Überschüsse der Temperatur in A und in einem der Punkte t über die Temperatur der umgebenden Luft. Die Bedingungsgleichungen (31, a), S. 342 nehmen die Form

Fig. 107. Fig. 108.



$$A + B = T, \quad A e^{-al} + B e^{al} = T \text{ an.}$$

Hiernach ist

$$A = \frac{T e^{al}}{1 + e^{al}}, \quad B = \frac{T}{1 + e^{al}}.$$

Die Temperatur t im mittleren Punkte findet man, wenn man A und B und aufserdem $x = \frac{l}{2}$ in (30) einsetzt. Wir erhalten auf diese Weise

$$t = 2T \frac{e^{\frac{al}{2}}}{1 + e^{al}}.$$

Hieraus folgt

$$e^{\frac{1}{2}al} = \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t} \text{ und } a = \sqrt{\frac{hp}{ks}} = \frac{2}{l} \lg \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t}.$$

Schliefslich erhalten wir

$$\frac{h}{k} = C \left[Lg \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t} \right]^2,$$

wo C eine für alle Stäbe gleiche Gröfse und Lg das Zeichen für den gewöhnlichen Logarithmus ist. T ist ebenfalls für sämtliche Stäbe gleich, während t vom Material (k) des Stabes und von der Substanz, mit welcher die Oberfläche (h) desselben bedeckt ist, abhängt. Durch Beobachtung von t berechnet man mit Hülfe der letzten Formel das Verhältnis der Gröfsen k für Stäbe aus verschiedenem Material, aber mit gleicher Schicht an der Oberfläche, oder das Verhältnis der Gröfsen h verschiedenartiger Schichten, welche die Oberfläche der aus gleichem Material hergestellten Stäbe bedecken.

Eine exaktere Methode für den Vergleich der Koeffizienten k ist von Biot vorgeschlagen worden. Diese Methode stützt sich auf die Formel (36), S. 343, die sich auf die Temperaturen θ_1, θ_2, θ_3 von drei gleich weit voneinander abstehenden Querschnitten eines Stabes beziehen, welcher an dem einen Ende erwärmt wird und den stationären Wärmezustand erreicht hat. Wählt man an diesem Stabe wiederholt je drei Punkte und dividiert man jedesmal die Summe der Temperaturen an den äufseren Punkten durch die Temperatur des mittleren Punktes, so erhält man mehrere Werte für die Gröfse $2n$, welche thatsächlich einander recht nahe kommen. Nehmen wir ihren Mittelwert $2n$ an. Aus der Formel (38), S. 343, in welcher d den Abstand der beobachteten Punkte bedeutet, a aber in der Formel (26) gegeben ist, ergiebt sich

$$a = \sqrt{\frac{hp}{ks}} = \frac{1}{d} \, lg \, [n + \sqrt{n^2 - 1}].$$

Für einen anderen Stab erhalten wir auf dieselbe Weise

$$a_1 = \sqrt{\frac{h_1 p_1}{k_1 s_1}} = \frac{1}{d_1} \, lg \, [n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1}].$$

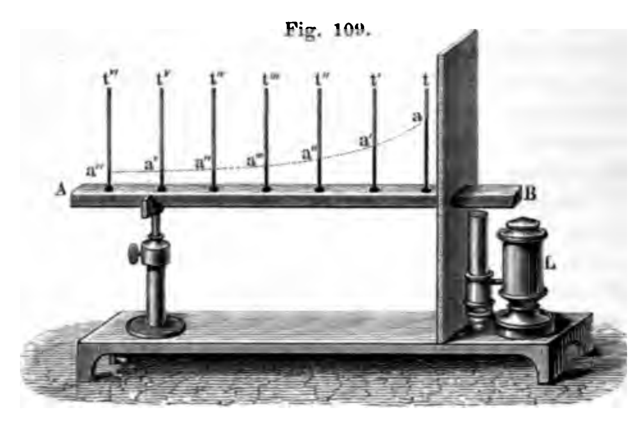
Wenn die Stäbe von gleichen Dimensionen und mit der gleichen Substanz bedeckt, z. B. geschwärzt sind, und wenn die Punkte in gleichem Abstande gewählt sind, so ist $p = p_1$, $s = s_1$, $h = h_1$ und $d = d_1$. Erhebt man die beiden letzten Gleichungen ins Quadrat und dividiert die eine durch die andere, so ergiebt sich die Formel

$$\frac{k_1}{k} = \left[\frac{lg\,(n + \sqrt{n^2 - 1})}{lg\,(n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1})} \right]^2 \quad \cdots\cdots \quad (51)$$

nach welcher sich das Verhältnis der Wärmeleitungskoeffizienten der beiden Substanzen berechnen läfst.

Die ersten Versuche nach dieser Methode wurden von **Despretz** angestellt. Der Apparat, den er benutzte, ist in Fig. 109 dargestellt. Das Ende B des horizontal gelegten Stabes AB wird mittels der Lampe L erwärmt. Im Stabe befinden sich in gleichen Abständen voneinander Vertiefungen, in welche Quecksilber eingegossen wird und in die Thermometerreservoire eingetaucht werden. Die punktierte Linie zeigt die Verteilung der Temperaturen bei stationärem Zustande des Stabes. Die sechs ersten Thermometer gaben z. B. folgende Überschüsse

Fig. 109.



der Temperaturen eines Eisenstabes über die Temperatur der umgebenden Luft:

	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6
	62,90°	36,69°	20,52°	12,32°	8,19°	6,61°
$2n =$		2,34	2,34	2,33	2,31	

Je drei Gröfsen von θ geben einen Wert für $2n$, welcher unter die mittlere derselben gesetzt ist. Indem **Despretz** für Gold $k = 1000$ annahm, fand er folgende Zahlen:

	Au	Ag	Pt	Cu	Fe	Zn	Sn	Pb
$k =$	1000	973	981	897	374	363	304	180

Marmor	Porzellan	Ziegel
23,0	12,2	11,4

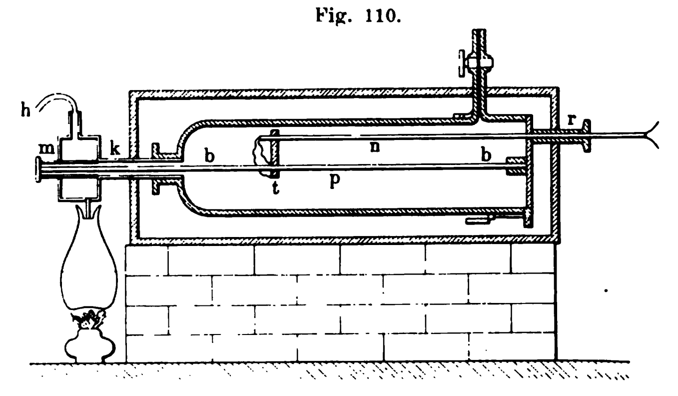
Helmersen benutzte dieselbe Methode zu seiner Untersuchung der Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Materialien. Eine wesentliche Verbesserung führte **Langberg** ein, welcher die in die Vertiefungen eingesetzten Thermometer durch thermoelektrische Elemente ersetzte, welche an verschiedenen Stellen des Stabes angelegt wurden. Aufserdem nahm er statt der von **Despretz** benutzten dicken Stäbe Drähte und wandte schliefslich die Formel von **Poisson** an, welche sich auf den stationären Zustand eines unendlich langen Stabes bezieht, bei

welchem das eine Ende sich bei der Temperatur t_0 befindet und für den k und h nicht konstante Gröfsen, sondern Funktionen der Temperatur von der Form $k = k_0 (1 + \alpha t)$, $h = h_0 (1 + \beta t)$ sind. Statt der Formel (32) $t = t_0 e^{-ax}$ erhält man dann folgende:

$$t = [1 - \tfrac{1}{2} t_0 (\beta - 2\alpha)] t_0 e^{-ax} + \tfrac{1}{3} (\beta - 2\alpha) t_0^2 e^{-2ax}.$$

Wiedemann und Franz haben die Wärmeleitungsfähigkeit nach dieser Methode sehr sorgfältig untersucht. Der zu untersuchende Draht bb (Fig. 110) befand sich innerhalb einer Glasglocke, deren

Fig. 110.



Boden und Hals aus Metall angefertigt war; durch letztere ging die Röhre k hindurch, in welcher sich das erwärmte Ende des Drahtes befand. Die Erwärmung wurde durch Dämpfe siedenden Wassers bewirkt, welche durch das Metallgefäfs m strömten; die Röhre h diente zum Austreten der Dämpfe. Die Temperatur t an verschiedenen Punkten des Drahtes wurde mittels eines Thermoelementes gemessen, dessen Drähte durch die Glasröhre n geführt waren. Diese Röhre ging hermetisch durch die kurze Röhre r, in welcher sie beweglich war. Eine besondere Konstruktion des Thermoelementes ermöglichte es, dasselbe stets in gleicher Weise an den Draht bb anzubringen. Die seitliche Röhre mit einem Hahn diente zum Auspumpen der Luft aus der Glasglocke, um die Beobachtungen im luftleeren Raume ausführen zu können. Der ganze Apparat befand sich in einem grofsen Metallkasten; letzterer war mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur während des Versuches konstant blieb. Das Thermoelement bestand aus Eisen und Neusilber. Sämtliche zur Untersuchung dienenden Drähte waren mit einer Silberschicht bedeckt, damit der Koeffizient der äufseren Wärmeleitung h bei ihnen der gleiche sei.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate der Versuche von Wiedemann und Franz angeführt. In der zweiten Spalte sind die Werte für $2n$, in der dritten Spalte die relativen Werte der Koeffizienten k gegeben, wobei für Silber $k = 100$ angenommen ist. Die

$$e^{2\pi} = 535 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, f)$$

mal kleiner; bei einer Vergröfserung um $\frac{\lambda}{2}$ wird die Amplitude

$$e^{\pi} = 23 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, g)$$

mal kleiner. Während also an der Oberfläche ($x = 0$) das Maximum der Temperatur C ist, beträgt dasselbe in der Tiefe $\frac{\lambda}{2}$ nur noch $\frac{1}{23}\,C$, in der Tiefe λ nur $\frac{1}{535}\,C$, in der Tiefe 2λ nur $\left(\frac{1}{535}\right)^2 C$ u. s. w. Es ist offenbar

$$e^{-2\pi\frac{x}{\lambda}} = e^{-\frac{x}{a}\sqrt{\frac{\pi}{T}}} = e^{-\frac{v}{2a^2}x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, h)$$

Die Dämpfung ist also um so gröfser, je kleiner die Wärmeperiode T oder die Wellenlänge λ ist; je schneller die Wärmewellen sich bewegen, desto gröfser ist die Dämpfung derselben.

Nehmen wir an, dafs in der Ebene $x = 0$ mehrere periodische Temperaturschwankungen gleichzeitig nebeneinander herlaufen, so dafs t_0 von der Form

$$t_0 = \sum_i C_i \sin\left(2\pi\frac{t}{T_i} + \beta_i\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, i)$$

ist, wo β_i die Phase der $i$ten Schwankung zur Zeit $\tau = 0$ bedeutet. In diesem Falle ist

$$t = \sum_i t_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, k)$$

wo t_i diejenige Temperatur bedeutet, welche in der Tiefe x zur Zeit τ herrschen würde, wenn in der Ebene $x = 0$ nur die $i$te Temperaturschwankung stattfände. Die verschiedenen Wärmewellen laufen also gleichsam ungestört nebeneinander her.

Die hier dargestellte Lösung unseres Problems kann dazu dienen, uns einigermafsen über die Wärmevorgänge zu orientieren, welche in der Oberflächenschicht der Erde infolge der täglichen und der jährlichen Periode der Erwärmung der Oberfläche der Erde stattfinden. Allerdings ähnelt der geophysikalische Vorgang nur ganz entfernt dem soeben besprochenen theoretischen. Die beiden Perioden, besonders die tägliche, verlaufen durchaus nicht regelmäfsig und entsprechen selbst in ihrem mittleren Verlaufe nicht dem Sinusgesetz; aufserdem ist die in Betracht kommende Oberflächenschicht wohl nur in seltenen Fällen als homogen anzunehmen. Trotzdem giebt uns die Lösung der obigen theoretischen Aufgabe gewisse interessante Aufschlüsse über das Eindringen der täglichen und der jährlichen Wärmewellen in das Erdinnere.

Da $\sqrt{365} = 19$ ist, so geben uns die obigen Sätze:

Die tägliche Wärmewelle pflanzt sich 19 mal schneller fort als die jährliche; die Länge λ_1 der täglichen Wärmewelle ist 19 mal kleiner als die Länge λ_2 der jährlichen. Die Dämpfung der täglichen Wärmewelle geht 19 mal schneller vor sich als die der jährlichen.

Quetelet fand in Brüssel die Länge λ_1 der jährlichen Wellenlänge gleich 19 m. Je nach der Bodenbeschaffenheit mufs dieselbe in weiten Grenzen schwanken.

Nehmen wir die Wellenlänge λ_1 für die jährliche Periode

$$\lambda_1 = 19 \text{ m}$$

an, so würden wir für die Wellenlänge der täglichen Periode

$$\lambda_2 = 1 \text{ m}$$

erhalten. Die Formeln (49, f) und (49, g) ergeben folgendes Resultat: Wenn an der Oberfläche der Erde z. B. das sommerliche Maximum der Temperatur eintritt, so haben wir in einer Tiefe von $9\frac{1}{2}$ m das 23 fach abgeschwächte Minimum des vorhergehenden Winters und in einer Tiefe von 19 m das 535 fach abgeschwächte Maximum vom vorhergehenden Sommer. Die gleich grofsen Abschwächungen der täglichen Maxima und Minima finden wir bereits in einer Tiefe von 0,5 m nach 12 Stunden und in einer Tiefe von 1 m nach 24 Stunden.

§ 4. Experimentelle Untersuchung der relativen Wärmeleitungsfähigkeit fester Körper. Wir wollen auf einige Versuche hinweisen, die auf dem Wärmeleitungsvermögen der Körper beruhen, und dann zu den Bestimmungsmethoden des Verhältnisses der Koeffizienten k des Wärmeleitungsvermögens verschiedener Körper übergehen. In den elementaren Lehrbüchern der Physik werden verschiedene Versuche, die auf der gröfseren oder geringeren Wärmeleitungsfähigkeit der Körper beruhen, angeführt. Hierher gehört der Einflufs metallischer Netze auf die räumliche Ausdehnung des Brennens von Gasen und die hierauf beruhende Davysche Sicherheitslampe; ferner der Versuch, in einem papierenen Sacke Wasser zum Sieden, ja sogar Blei zum Schmelzen zu bringen u. s. w. Auch bei dem Versuche von Trevelian

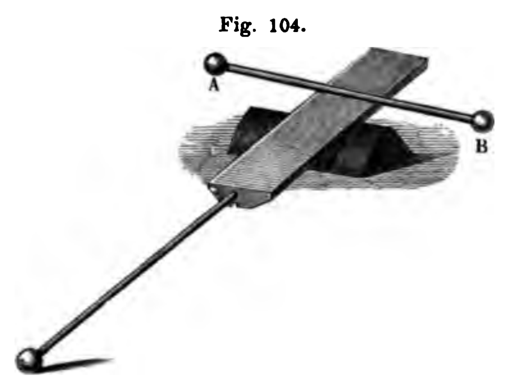
Fig. 103.



spielt die Wärmeleitungsfähigkeit eine Hauptrolle; dieser Versuch besteht in Folgendem. Ein dreikantiges Messingprisma *ABC* (Fig. 103), welches mit einem Holzgriff versehen ist und längs einer der Kanten eine Rinne hat (s. den Durchschnitt *M*), wird stark erwärmt. Man legt

das Prisma, wie Fig. 104 zeigt, auf einen horizontalen Bleiklotz in der Weise, dafs es sich in zwei Punkten auf letzteren stützt. Dann giebt man dem Prisma einen leichten Stofs von der Seite, so dafs es zu schwanken beginnt und sich dabei abwechselnd auf den einen und den anderen Punkt stützt. Das nicht erwärmte Prisma nimmt nach einigem Schwanken seine frühere Lage ein; das erwärmte Prisma fährt dagegen fort, so rasch zu oscillieren, dafs es einen recht hohen Ton giebt. Hierbei ist die Amplitude der Oscillationen so gering, dafs die Bewegung des Prismas dem Auge nicht wahrnehmbar ist. Diese Erscheinung erklärt sich auf folgende Weise. Jedesmal wenn das Prisma bei etwas seitlicher Drehung den Bleicylinder in einem Punkte berührt, übergiebt es dem letzteren eine gewisse Wärmemenge. Infolgedessen entsteht eine Erwärmung der Bleioberfläche, und da Blei nicht zu den besten Wärmeleitern gehört, so dehnt es sich aus, d. h. es bildet sich unter dem Stützpunkte des Prismas eine Erhebung. Es ist leicht verständlich, dafs die Entstehung dieser Erhebung auf das Prisma als Stofs von unten nach oben einwirken mufs. Schwankt dann das Prisma auf die andere Seite und stützt sich auf einen anderen Punkt, so tritt dieselbe Erscheinung ein, d. h. es erhält wiederum einen Stofs von unten nach oben. Diese rasch aufeinander folgenden Stöfse unterhalten die oscillierende Bewegung des Prismas, welche so schnell vor sich geht, dafs das Prisma einen Ton giebt. Legt man auf das Prisma den Stab AB (Fig. 104), so wird der Ton tiefer. Nimmt man statt des Bleies einen besseren Wärmeleiter, z. B. Kupfer, so gelingt der Versuch nicht. Die dem Kupfer übergebene Wärme verbreitet sich rasch und bewirkt nur eine schwache lokale Erwärmung und demzufolge auch nur eine schwache Ausdehnung. Man kann aber Blei durch Steinsalz, Bergkrystall und einige andere Minerale ersetzen. Das Prisma mufs dagegen aus solchem Material angefertigt sein, welches die Wärme gut leitet.

Fig. 104.

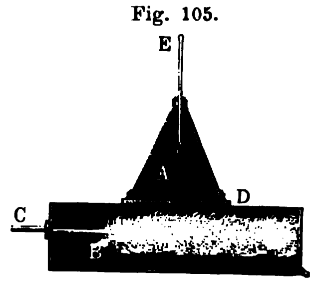


A. S. Popow hat eine interessante Abänderung dieses Experimentes erdacht. Auf eine horizontale Metallplatte wird ein dünnes Blatt aus Glimmer, dessen Ränder ein wenig aufgebogen sind, gelegt. Legt man auf letzteres einen erhitzten Metallcylinder, so beginnt dieser vorwärts und rückwärts von dem einen Rande zum anderen zu rollen. Die Erhebungen, welche die Bewegung des Cylinders unterhalten, ent-

stehen hier auf der Glimmerplatte. Ein abgestumpfter Kegel rollt unter den nämlichen Bedingungen um seine geometrische Spitze. Eine cylindrisch gekrümmte Metallplatte schwankt von der einen Seite zur anderen. Der erste leichte Stofs ruft in allen Fällen eine Bewegung hervor, welche so lange andauert, als die Temperaturdifferenz 60° bis 70° übersteigt. Die Metallplatte unter dem Blatt aus Glimmer ist zur Abkühlung des letzteren erforderlich. Ersetzt man sie durch Glas, so hört die Bewegung infolge starker Erhitzung des Glimmers rasch auf.

Wir gehen nun zu den Methoden der Vergleichung der Koeffizienten k für verschiedene Substanzen über. Schon Fourier konstruierte einen Apparat, den er Kontaktthermometer nannte, zum Vergleich der Wärmeleitung verschiedener Körper. Auf einen dünnwandigen Metallkasten (Fig. 105), welcher durch einen Dampfstrom erwärmt wird, legt man die Platte D aus der zu untersuchenden Substanz; auf letztere wird das konische Gefäfs A gestellt, welches mit Quecksilber gefüllt ist und das Thermometer E enthält. Die Basis des Gefäfses A bildet eine dünne Membran. Aus dem Steigen der Temperatur des Quecksilbers läfst sich auf die Wärmeleitung der Platte D schliefsen. Da dieser Apparat durchaus keine genauen Resultate liefern kann, so entwickeln wir nicht weiter die Formel, welche das Verhältnis der Koeffizienten k für verschiedene Platten ergiebt.

Fig. 105.



Die ersten Versuche einer genauen Bestimmung der Gröfse k wurden von Péclet angestellt. Sein Apparat bestand aus einem Cylinder, welcher eine Gewichtsmenge P Wasser von der Temperatur t enthielt; als Boden des Cylinders diente die zu untersuchende Metallplatte. Die untere Fläche derselben wurde von erwärmtem Wasser, welches sich in einem anderen gröfseren Gefäfse befand, berührt. Das Wasser besafs eine gewisse Temperatur $T > t$. Durch die Metallplatte teilte sich die Wärme dem Wasser im Cylinder mit, dessen Temperatur in einem bestimmten Zeitintervall bis t' stieg. Indem Péclet die Geschwindigkeit der Erwärmung des Wassers im Cylinder untersuchte, konnte er die Wärmemenge q bestimmen, welche in einer Zeiteinheit durch die Platte bei verschiedenen Temperaturdifferenzen $T - t'$ durchströmte. Der Theorie nach ist

$$q = -ks\frac{dt}{dx} = -ks\frac{T - t'}{d} \quad \ldots \ldots \quad (50)$$

wo s die Grundfläche, d die Dicke der Platte, s. (22, a), S. 339, bedeutet. Die ersten Versuche ergaben jedoch ein von d fast unabhängiges q. Dieses eigentümliche Resultat erklärte Péclet ganz richtig dadurch.

dafs die unmittelbar an beide Seiten der Oberfläche der Metallplatte anstofsenden Wasserschichten sich an diese dicht anlegen und mit ihr ein System bilden, dessen Wärmeleitungsfähigkeit von der Dicke der Metallplatte fast unabhängig ist; die Hauptrolle spielen die adhärierenden Wasserschichten, welche im Vergleich zur Platte die Wärme sehr schlecht leiten. Péclet konstruierte darauf einen komplizierteren Apparat, bei dem der soeben erwähnte Umstand beseitigt war. Das obere Gefäfs, welches eine bestimmte Gewichtsmenge Wasser enthielt, war von einem breiteren Gefäfse umgeben. Der Zwischenraum zwischen beiden Gefäfsen war mit einer schlecht leitenden Substanz gefüllt und unterhalb durch einen Korkring geschlossen, an welchem die zu untersuchende Metallplatte befestigt war, die auf diese Weise den Boden des oberen Gefäfses bildete und das im unteren Gefäfse befindliche Wasser berührte. Beide Oberflächen der Platte wurden nun ununterbrochen von Bürsten gefegt und auf diese Weise die adhärierenden Wasserschichten weggenommen. Die mit diesem Apparate angestellten Versuche zeigten, dafs q thatsächlich umgekehrt proportional ist der Dicke d der Platte. Hierdurch wird die Richtigkeit der Theorie bestätigt, nach welcher die Wärmemenge q proportional dem Temperaturgefälle angenommen wird. Nachdem Péclet q gefunden hatte, konnte er auch den Zahlenwert des Koeffizienten k, unter Benutzung von Formel (50), bestimmen. Wenn man die von Péclet gefundenen Zahlen in C. G. S.-Einheiten ausdrückt, so ist beispielsweise für Blei $k = 0{,}0382$. Die Zahl ist indes bedeutend kleiner als die richtige.

Fourier und Péclet hatten die Wärmeleitungsfähigkeit plattenförmiger Körper untersucht; Calvert und Johnson bestimmten die Wärmemenge, welche durch einen kurzen Stab geht.

Wir gehen nun zu den Versuchen mit Stäben über, welche an einem oder an beiden Enden erwärmt werden, bis sie den stationären Wärmezustand erreichen. Das Gesetz der Verteilung der Temperaturen sowie einige Eigenschaften derselben sind auf S. 341 und 344 gegeben.

Hierher gehört in erster Linie der Versuch von Ingenhous (oder Ingen-Hausz): eine Anzahl gleich dicker, aus verschiedenem Material angefertigter Stäbe ist in horizontaler Lage nebeneinander in die Seitenwand eines Gefäfses eingestellt, welches heifses, oder besser, siedendes Wasser enthält. Die Oberfläche der Stäbe ist mit einer dünnen Wachsschicht bedeckt, welche, an den Enden beginnend, die dem Gefäfse mit Wasser näher sind, schmilzt. Nach Ablauf genügender Zeit hört das Schmelzen des Wachses auf, wobei die Länge x desjenigen Teiles des Stabes, an dem das Wachs geschmolzen ist, desto gröfser ist, je besser der Stab die Wärme leitet. Dieser Versuch kann sogar zu einer angenäherten Bestimmung des Verhältnisses der Koeffizienten $k_1 : k_2$

zweier Stäbe dienen. Es seien x_1 und x_2 die Längen der Teile dieser Stäbe, an denen das Wachs schmolz, t_0 die Temperatur des Wassers und t die Schmelztemperatur des Wachses. Die Formel (32) ergiebt

$$t = t_0 e^{-a_1 x_1}, \quad t = t_0 e^{-a_2 x_2},$$

wo

$$a_1 = \sqrt{\frac{hp}{k_1 s}}, \quad a_2 = \sqrt{\frac{hp}{k_2 s}}:$$

die Gröfse h (Abkühlung an der Wachsoberfläche), der Umfang p und die Fläche s des Querschnittes sind bei allen Stäben die gleichen. Die beiden Ausdrücke für t ergeben

$$a_1 x_1 = a_2 x_2 \quad \text{oder} \quad \frac{hp}{k_1 s} x_1^2 = \frac{hp}{k_2 s} x_2^2,$$

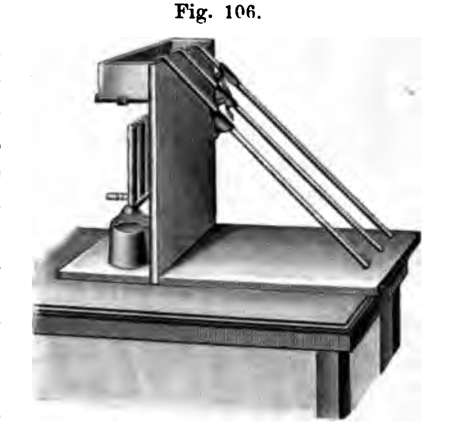
wonach

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1^2}{x_2^2}.$$

Die Koeffizienten der Wärmeleitungsfähigkeit sind direkt proportional den Quadraten der Strecken, auf denen das Schmelzen des Wachses erfolgte.

Eine für Vorlesungen sehr geeignete Abänderung des Apparates von Ingenhous ist von Hesehus vorgeschlagen worden. Die Stäbe werden geneigt aufgestellt (Fig. 106) und mit den umgebogenen Enden in siedendes Wasser getaucht. Die Oberfläche der Stäbe wird mit einer Schicht Paraffin bedeckt; auf den oberen Teil der Stäbe werden kleine Paraffinstückchen aufgesetzt, welche mit gebogenen Kupferplättchen, wie die Figur zeigt, bedeckt sind. Während des Versuchs gleiten diese Paraffinstückchen bis zu der Stelle nach unten, an welcher die Temperatur der Schmelztemperatur des Paraffins gleich kommt.

Fig. 106.



Ein sehr bequemer Apparat zum Demonstrieren (Fig. 107 a. f. S.) ist von Petruschewski konstruiert worden. Das obere Ende des umgebogenen Kupferstabes M wird mittels einer Gasflamme erwärmt. Das untere Ende ist in die Kupferröhre A eingesetzt, welche als Reservoir eines Thermoskopes dient; letzteres ist mit der Röhre C versehen, welche Flüssigkeit enthält: die Röhre d dient zum vorläufigen Einsaugen der Flüssigkeit aus dem kleinen Gefäfse P. Das System

MAdCP unterscheidet sich von dem System *FA'd'C'P'* blofs dadurch, dafs bei letzterem der Metallstab *F* aus Eisen angefertigt ist. Je besser der Stab die Wärme leitet, desto mehr sinkt die Flüssigkeit in der entsprechenden Röhre.

Ein anderer Apparat, welcher zum Vergleich der Koeffizienten k und h verschiedenartiger Stäbe dienen kann (Fig. 108), ist von mir konstruiert worden. Vier Metallstäbe bb sind mit ihren Enden in vier Erwärmungsapparate A eingestellt, welche mit einer Abkühlungsvorrichtung C versehen sind. In A siedet Wasser; durch c strömt Wasser, welches aus dem Reservoir B durch Röhren, die in der Zeichnung nicht abgebildet sind, geleitet wird. In der Mitte jedes Stabes befindet sich eine Vertiefung, in welche Quecksilber gegossen und das Reservoir eines kleinen Thermometers t hineingesetzt wird. Sobald der stationäre Zustand eingetreten ist, wird die von diesen Thermometern angegebene Temperatur abgelesen. Es seien T und t die Überschüsse der Temperatur in A und in einem der Punkte t über die Temperatur der umgebenden Luft. Die Bedingungsgleichungen (31, a), S. 342 nehmen die Form

Fig. 107.

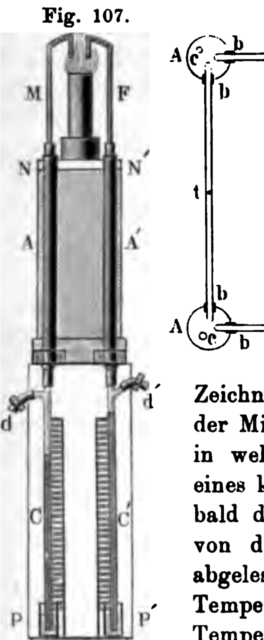


Fig. 108.

$$A + B = T, \quad Ae^{-al} + Be^{al} = T \text{ an.}$$

Hiernach ist

$$A = \frac{Te^{al}}{1 + e^{al}}, \quad B = \frac{T}{1 + e^{al}}.$$

Die Temperatur t im mittleren Punkte findet man, wenn man A und B und aufserdem $x = \frac{l}{2}$ in (30) einsetzt. Wir erhalten auf diese Weise

$$t = 2T \frac{e^{\frac{al}{2}}}{1 + e^{al}}.$$

Hieraus folgt

$$e^{\frac{1}{2}al} = \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t} \text{ und } a = \sqrt{\frac{hp}{ks}} = \frac{2}{l} lg \frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t}.$$

Schliefslich erhalten wir

$$\frac{h}{k} = C\left[Lg\,\frac{T + \sqrt{T^2 - t^2}}{t}\right]^2,$$

wo C eine für alle Stäbe gleiche Gröfse und Lg das Zeichen für den gewöhnlichen Logarithmus ist. T ist ebenfalls für sämtliche Stäbe gleich, während t vom Material (k) des Stabes und von der Substanz, mit welcher die Oberfläche (h) desselben bedeckt ist, abhängt. Durch Beobachtung von t berechnet man mit Hülfe der letzten Formel das Verhältnis der Gröfsen k für Stäbe aus verschiedenem Material, aber mit gleicher Schicht an der Oberfläche, oder das Verhältnis der Gröfsen h verschiedenartiger Schichten, welche die Oberfläche der aus gleichem Material hergestellten Stäbe bedecken.

Eine exaktere Methode für den Vergleich der Koeffizienten k ist von Biot vorgeschlagen worden. Diese Methode stützt sich auf die Formel (36), S. 343, die sich auf die Temperaturen θ_1, θ_2, θ_3 von drei gleich weit voneinander abstehenden Querschnitten eines Stabes beziehen, welcher an dem einen Ende erwärmt wird und den stationären Wärmezustand erreicht hat. Wählt man an diesem Stabe wiederholt je drei Punkte und dividiert man jedesmal die Summe der Temperaturen an den äufseren Punkten durch die Temperatur des mittleren Punktes, so erhält man mehrere Werte für die Gröfse $2n$, welche thatsächlich einander recht nahe kommen. Nehmen wir ihren Mittelwert $2n$ an. Aus der Formel (38), S. 343, in welcher d den Abstand der beobachteten Punkte bedeutet, a aber in der Formel (26) gegeben ist, ergiebt sich

$$a = \sqrt{\frac{hp}{ks}} = \frac{1}{d}\,lg\,[n + \sqrt{n^2 - 1}].$$

Für einen anderen Stab erhalten wir auf dieselbe Weise

$$a_1 = \sqrt{\frac{h_1 p_1}{k_1 s_1}} = \frac{1}{d_1}\,lg\,[n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1}].$$

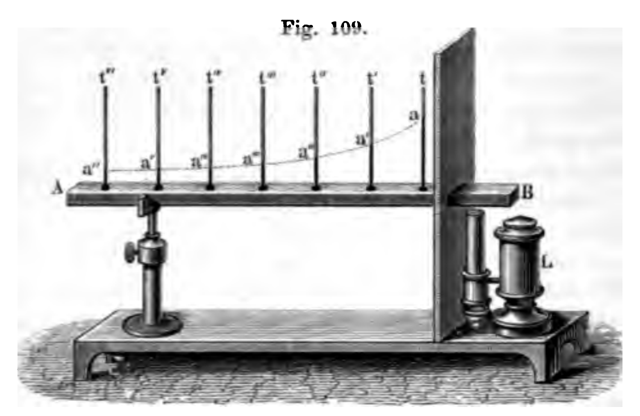
Wenn die Stäbe von gleichen Dimensionen und mit der gleichen Substanz bedeckt, z. B. geschwärzt sind, und wenn die Punkte in gleichem Abstande gewählt sind, so ist $p = p_1$, $s = s_1$, $h = h_1$ und $d = d_1$. Erhebt man die beiden letzten Gleichungen ins Quadrat und dividiert die eine durch die andere, so ergiebt sich die Formel

$$\frac{k_1}{k} = \left[\frac{lg\,(n + \sqrt{n^2 - 1})}{lg\,(n_1 + \sqrt{n_1^2 - 1})}\right]^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

nach welcher sich das Verhältnis der Wärmeleitungskoeffizienten der beiden Substanzen berechnen läfst.

Die ersten Versuche nach dieser Methode wurden von **Despretz** angestellt. Der Apparat, den er benutzte, ist in Fig. 109 dargestellt. Das Ende B des horizontal gelegten Stabes AB wird mittels der Lampe L erwärmt. Im Stabe befinden sich in gleichen Abständen voneinander Vertiefungen, in welche Quecksilber eingegossen wird und in die Thermometerreservoire eingetaucht werden. Die punktierte Linie zeigt die Verteilung der Temperaturen bei stationärem Zustande des Stabes. Die sechs ersten Thermometer gaben z. B. folgende Überschüsse

Fig. 109.



der Temperaturen eines Eisenstabes über die Temperatur der umgebenden Luft:

	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5	θ_6
	62,90°	36,69°	20,52°	12,32°	8,19°	6,61°
$2n =$		2,34	2,34	2,33	2,31	

Je drei Gröfsen von θ geben einen Wert für $2n$, welcher unter die mittlere derselben gesetzt ist. Indem Despretz für Gold $k = 1000$ annahm, fand er folgende Zahlen:

	Au	Ag	Pt	Cu	Fe	Zn	Sn	Pb
$k =$	1000	973	981	897	374	363	304	180

Marmor	Porzellan	Ziegel
23,0	12,2	11,4

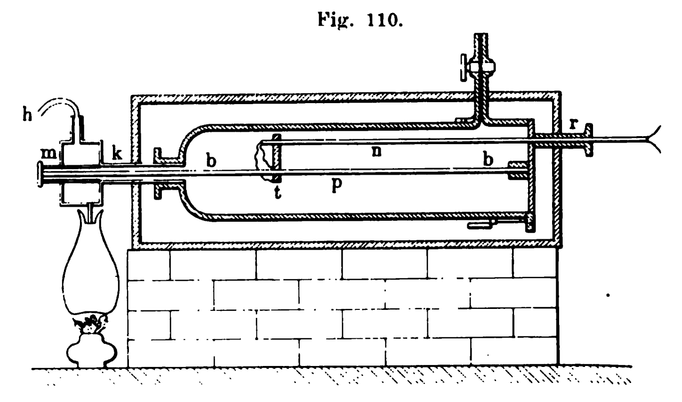
Helmersen benutzte dieselbe Methode zu seiner Untersuchung der Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Materialien. Eine wesentliche Verbesserung führte **Langberg** ein, welcher die in die Vertiefungen eingesetzten Thermometer durch thermoelektrische Elemente ersetzte, welche an verschiedenen Stellen des Stabes angelegt wurden. Aufserdem nahm er statt der von Despretz benutzten dicken Stäbe Drähte und wandte schliefslich die Formel von **Poisson** an, welche sich auf den stationären Zustand eines unendlich langen Stabes bezieht, bei

welchem das eine Ende sich bei der Temperatur t_0 befindet und für den k und h nicht konstante Gröfsen, sondern Funktionen der Temperatur von der Form $k = k_0 (1 + \alpha t)$, $h = h_0 (1 + \beta t)$ sind. Statt der Formel (32) $t = t_0 e^{-a x}$ erhält man dann folgende:

$$t = [1 - \tfrac{1}{2} t_0 (\beta - 2\alpha)] t_0 e^{-a x} + \tfrac{1}{3} (\beta - 2\alpha) t_0^2 e^{-2 a x}.$$

Wiedemann und Franz haben die Wärmeleitungsfähigkeit nach dieser Methode sehr sorgfältig untersucht. Der zu untersuchende Draht bb (Fig. 110) befand sich innerhalb einer Glasglocke, deren

Fig. 110.



Boden und Hals aus Metall angefertigt war; durch letztere ging die Röhre k hindurch, in welcher sich das erwärmte Ende des Drahtes befand. Die Erwärmung wurde durch Dämpfe siedenden Wassers bewirkt, welche durch das Metallgefäfs m strömten; die Röhre h diente zum Austreten der Dämpfe. Die Temperatur t an verschiedenen Punkten des Drahtes wurde mittels eines Thermoelementes gemessen, dessen Drähte durch die Glasröhre n geführt waren. Diese Röhre ging hermetisch durch die kurze Röhre r, in welcher sie beweglich war. Eine besondere Konstruktion des Thermoelementes ermöglichte es, dasselbe stets in gleicher Weise an den Draht bb anzubringen. Die seitliche Röhre mit einem Hahn diente zum Auspumpen der Luft aus der Glasglocke, um die Beobachtungen im luftleeren Raume ausführen zu können. Der ganze Apparat befand sich in einem grofsen Metallkasten; letzterer war mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur während des Versuches konstant blieb. Das Thermoelement bestand aus Eisen und Neusilber. Sämtliche zur Untersuchung dienenden Drähte waren mit einer Silberschicht bedeckt, damit der Koeffizient der äufseren Wärmeleitung h bei ihnen der gleiche sei.

In nachstehender Tabelle sind die Resultate der Versuche von Wiedemann und Franz angeführt. In der zweiten Spalte sind die Werte für $2a$, in der dritten Spalte die relativen Werte der Koeffizienten k gegeben, wobei für Silber $k = 100$ angenommen ist. Die

letzte Spalte enthält die relativen Werte der Koeffizienten λ der elektrischen Leitungsfähigkeit für die nämlichen Metalle. Für Silber ist $\lambda = 100$ gesetzt. Wir geben diese interessanten Zahlen, da sie, obgleich in einen anderen Abschnitt der Physik gehörig, mit den Zahlen der dritten Spalte verglichen, zu einem wichtigen Resultate führen: die Wärmeleitungsfähigkeit der Metalle ist angenähert proportional ihrer elektrischen Leitungsfähigkeit.

	$2n$	k	λ		$2n$	k	λ
Silber	2,0556	100,0	100,0	Eisen	2,393	11,9	13,0
Kupfer	2,026	73,6	73,3	Blei	2,443	8,5	10,7
Gold	2,086	53,2	58,5	Platin	2,597	8,4	10,3
Messing	2,200	23,1	21,5	Neusilber	2,772	6,3	—
Zink	—	19,0	24,0	Legierung Rose	3,434	2,8	—
Zinn	2,264	14,5	13,6	Wismut	4,565	1,8	1,9

Späterhin (1859) hat Wiedemann nochmals ähnliche Untersuchungen an verschiedenen Legierungen und Metallen angestellt, wobei er selbst auch die elektrische Leitungsfähigkeit für die nämlichen Substanzen bestimmte. Wir lassen hier einige der von ihm gefundenen Zahlen folgen:

	k	λ		k	λ
8 Tle. Cu + 1 Tl. Zn	27,3	25,5	3 Tle. Sn + 1 Tl. Bi	10,1	9,0
6,5 „ „ + 1 „ „	29,9	30,9	1 „ „ + 1 „ „	5.6	4,3
4,7 „ „ + 1 „ „	31,1	29,2	1 „ „ + 3 „ „	2,7	2,0
2,1 „ „ + 1 „ „	25,8	25,4			

Ähnliche Versuche sind von Guillaud, Ettingshausen und Nernst und anderen ausgeführt worden. F. Kohlrausch fand für gehärteten Stahl (k) und weichen Stahl (k_1) das Verhältnis $k : k_1 = 0{,}56$. Für ihre elektrische Leitungsfähigkeit ergab sich das Verhältnis $\lambda : \lambda_1 = 0{,}60$.

Resultate weiterer Vergleiche der Gröfsen k und λ werden wir weiter unten anführen.

Eine interessante Methode, das Verhältnis $k_1 : k_2$ der Wärmeleitungsfähigkeiten zweier Körper zu bestimmen, hat W. Voigt (1898) angegeben. Dieselbe beruht auf der S. 336 abgeleiteten Formel (18, g)

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{tg\,\varphi_1}{tg\,\varphi_2} \quad \text{. . . . . (51, a)}$$

in welcher φ_1 und φ_2 die Winkel sind, welche eine beliebige Isotherme an der Grenzlinie der beiden Teile einer Platte mit der Normale zu dieser Linie bildet. Die Methode besteht in folgendem: Aus den zu vergleichenden Stoffen werden zwei kongruente Platten in der Form rechtwinkliger Dreiecke geschnitten und längs der Diagonale zusammen-

gekittet, so daſs eine rechtwinklige Platte entsteht. Die Oberfläche wird mit Eleadinsäure (mit Zusatz von Wachs und Terpentin) bedeckt und die Platte mit einer der schmalen Kathodenseiten an einen, auf 70° bis 90° erwärmten Kupferklotz angelegt. Die der Temperatur 44° bis 45° entsprechende Schmelzlinie ist sehr deutlich zu sehen und fällt in ihrem Verlaufe mit der betreffenden Isotherme zusammen. An der Grenzlinie (Diagonale der Platte) ist die Schmelzlinie gebrochen, wobei die Winkel φ_1 und φ_2 sich recht genau messen lassen; die Formel (51, a) giebt dann das gesuchte Verhältnis $k_1 : k_2$. Nach dieser Methode hat F. A. Schulze (1902) die Wärmeleitung verschiedener Legierungen, Bi + Pb, Bi + Sn und Sn + Zn, mit derjenigen von reinem Pb, Bi, Zn und Sn verglichen. Es zeigte sich, daſs man k für die Zn-Sn-Legierungen nach der Mischungsregel (Volumen) aus den k für Zn und Sn berechnen kann. Dagegen erzeugte eine geringe Beimischung von Pb oder Sn zu Bi eine Verringerung von k, obwohl reines Pb oder Sn viel besser leiten als Bi. Ganz analoge Verhältnisse findet man bei der Elektrizitätsleitung derselben Legierungen.

Nach der Voigtschen Methode hat Focke (1899) die Wärmeleitung verschiedener Gläser verglichen.

§ 5. Bestimmung der absoluten Wärmeleitungsfähigkeit fester Körper. Bei der Bestimmung von k in absoluten Einheiten kommt es darauf an, die Wärmemenge zu finden, welche in gegebener Zeit bei gegebenem Temperaturgefälle durch den Querschnitt eines Körpers hindurchströmt. Wir werden k in C.-G.-S.-Einheiten ausdrücken, d. h. diese Gröſse durch die Zahl von kleinen Kalorien messen, welche in einer Sekunde durch 1 qcm Oberfläche hindurchströmen, wenn das Gefälle senkrecht zu dieser Oberfläche 1° auf 1 cm Länge beträgt. Die Bestimmung des absoluten Wertes von k bietet groſse Schwierigkeiten, auf die wir hingewiesen haben bei der Beschreibung der Versuche von Péclet (S. 354), welche wesentlich unrichtige Resultate ergeben haben; so z. B. findet Péclet für Kupfer einen Wert von k, welcher fast sechsmal kleiner als der wahre ist. Ebenfalls zu unzuverlässigen Resultaten führten aus demselben Grunde die Versuche von Dulong mit einer Hohlkugel, die mit Eis gefüllt war und sich in einem Medium von der Temperatur 100° befand, wobei die Menge des in gegebener Zeit geschmolzenen Eises bestimmt wurde; k konnte nach der Formel (43) S. 346 berechnet werden (Dulong benutzte eine weniger genaue Formel). Es giebt indes eine ganze Reihe genauerer Methoden zur Bestimmung von k in absolutem Maſse, welche sich auf die Beobachtung des stationären oder veränderlichen Wärmezustandes von Körpern von verschiedener Form stützen. Die Theorie der meisten dieser Methoden stützt sich auf Formeln, die wir nicht entwickelt haben. Wir wollen daher auch auf eine detaillierte

Besprechung der Methoden selbst nicht eingehen und beschränken uns auf die Anführung der wichtigsten von ihnen; wir werden hierbei auch auf die Resultate der Bestimmung der Abhängigkeit des Koeffizienten k von der Temperatur hinweisen.

I. Methode von Forbes. Das eine Ende eines langen Stabes wird bis zur Temperatur t_0 erwärmt. Bei stationärem Zustande wird die Temperatur t auf die Entfernung x von diesem Ende durch die Formel (32) S. 342, $t = t_0 e^{-ax}$, bestimmt, wo $a = \sqrt{\frac{hp}{ks}}$ ist. Mifst man die Temperatur t an verschiedenen Punkten, so lassen sich die Werte t_0 und a berechnen; wir werden diese also als bekannte Gröfsen ansehen. Die Wärmemenge q, welche in einer Zeiteinheit durch den Querschnitt s des Stabes, dem das gegebene x entspricht, hindurchströmt, ist gleich

$$q = -ks\frac{dt}{dx} = akst_0e^{-ax} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

Diese Wärmemenge ist derjenigen gleich, welche in einer Zeiteinheit durch die Oberfläche desjenigen Teiles des Stabes verloren geht, welcher sich hinter dem betrachteten Querschnitt, d. h. von $x = x$ bis $x = l$ befindet. Betrachten wir einen unendlich kleinen Abschnitt dieses Teiles; es sei seine Länge dx, dann ist sein Umfang sdx, seine Wärmekapazität $\varrho csdx$, wo ϱ die Dichtigkeit, c die Wärmekapazität des Materials ist, aus welcher der Stab besteht. Seine Temperatur bezeichnen wir mit t. Forbes nahm an, dafs die Wärmemenge, welche dieser Abschnitt in unendlich geringer Zeit $d\tau$ durch seine Seitenfläche verliert, gleich sei der Wärmemenge δq, welche derselbe Abschnitt in der Zeit $d\tau$ verliert, wenn er sich frei in der Luft abkühlt und während der Zeit $d\tau$ die nämliche Temperatur t besitzt. Forbes erwärmte einen kürzeren Stab aus demselben Material, mit dem gleichen Querschnitt s und mit gleicher Oberflächenschicht, und beobachtete seine Abkühlung in der Luft. Hierbei ergab sich die veränderliche Temperatur t, als eine gewisse Funktion der Zeit τ

$$t = \varphi(\tau).$$

Offenbar ist δq gleich dem Produkte aus der Wärmekapazität $\varrho csdx$ des Abschnittes und der Temperaturabnahme $-dt$, welche in der Zeit $d\tau$ vor sich geht, d. h. $\delta q = -\varrho csdxdt = -\varrho cs\varphi'(\tau)dxd\tau$. Die Gröfse $-\varphi'(\tau) = -\frac{dt}{d\tau}$ ist die Geschwindigkeit v der Abkühlung bei der gegebenen Temperatur t, s. (9) S. 310. Durch Versuche erhalten wir die Gröfse v für verschiedene t; wir können daher setzen $v = f(t)$. Wir erhalten jetzt $\delta q = \varrho csvdxd\tau$. Diese Wärmemenge verliert der betrachtete Abschnitt in der Zeit $d\tau$ bei stationärem Zu-

stande; folglich verliert er in der Zeiteinheit die Wärmemenge $\varrho c s v d x$. Der ganze Teil des Stabes von $x = x$ bis $x = l$ verliert in der Zeiteinheit

$$q = s \varrho c \int_x^l v d x.$$

Die Gröfse v ist eine Funktion der Temperatur; da aber t für jedes x bekannt ist, so kann man v als Funktion von x darstellen und das Integral etwa mittels der graphischen Methode berechnen. Wir bezeichnen den Zahlenwert des Integrals mit P. Dann ist $q = s \varrho c P$, und (52) ergiebt $a k s t_0 e^{-ax} = s \varrho c P$, wonach

$$k = \frac{\varrho c P}{a t_0 e^{-ax}} = \frac{\varrho c P}{a t} \quad \ldots \ldots \ldots (53)$$

Nach dieser Formel wird k gefunden. Forbes hat nach dieser Methode Gufseisen untersucht. Indem er x änderte, konnte er k für verschiedene Querschnitte und folglich auch für verschiedene Temperaturen berechnen. Er fand folgende Zahlen für k im C.-G.-S.-Systeme (die Dimension der Größe ist in (8) S. 331 angegeben):

	0°	50°	100°	150°	200°	275°
$k =$	0,207	0,177	0,157	0,145	0,136	0,124 $\frac{\text{g}}{\text{cm sec}}$.

Forbes nahm an, dafs ϱ und c von der Temperatur unabhängig seien, worin eine wesentliche Fehlerquelle lag. In Wirklichkeit nimmt k wohl kaum so schnell mit der Temperatur ab.

Tait und besonders Mitchell haben viele Bestimmungen nach etwas abgeänderter Forbesscher Methode angeführt, wobei sie sorgfältig mögliche Fehlerquellen vermieden. Sie fanden, dafs k für Fe. Cu, Pb und Neusilber mit der Temperatur wächst.

II. Methode von Berget. Die Methode weist zwei Besonderheiten auf. Wir haben erstens auf S. 354 gesehen, dafs die Versuche von Péclet keine zuverlässigen Resultate ergaben, da die mittlere Temperatur des Wassers, welches die Oberfläche des Körpers berührt. nicht als die Temperatur dieser Oberfläche angesehen werden kann, und nicht das Temperaturgefälle zu bestimmen vermag, welches im Inneren des Körpers stattfindet. Berget mafs deshalb die Temperatur verschiedener Punkte innerhalb eines Cylinders, durch welchen er die Platte bei den Pécletschen Versuchen ersetzte. Die Endflächen dieses Cylinders befanden sich in Berührung mit Eis und mit Dämpfen siedenden Wassers. Berget umgab ferner den Cylinder mit einem anderen. sehr breiten Cylinder aus demselben Material, so dafs er das Temperaturgefälle gewissermafsen im zentralen Teile einer grofsen Platte mafs. Die Wärmeabgabe der Seitenfläche dieser Platte konnte auf das gemessene Temperaturgefälle nicht von Einflufs sein. Die Bergetsche

Methode erinnert ihrem Charakter nach an die Methode des sogenannten Schutzringes im absoluten Elektrometer, welchen wir in Bd. IV besprechen werden. Berget benutzte diese Methode unmittelbar nur zur Bestimmung von k für Quecksilber; seinen Apparat werden wir weiter unten beschreiben.

Um k für andere Metalle zu bestimmen, verfuhr Berget auf folgende Weise. Der Cylinder aus dem zu untersuchenden Metall, welcher von einem Schutzcylinder umgeben war, war mit seiner unteren Endfläche in Berührung mit Eis. Über seiner oberen Endfläche befand sich, in unmittelbarer Berührung, ein Quecksilbercylinder, welcher ebenfalls von einem Schutzcylinder aus Quecksilber umgeben war. Die obere Endfläche des Quecksilbercylinders wurde durch Dämpfe siedenden Wassers erhitzt. Isolierte Drähte führten seitlich in das Innere des inneren und äufseren Quecksilbercylinders und bildeten mit dem Material, aus dem der Cylinder besteht, thermoelektrische Elemente. Jedes Paar der mit dem Galvanometer verbundenen Drähte gab die Möglichkeit, die Differenz der Temperaturen zweier Punkte, und folglich auch das Temperaturgefälle β zu bestimmen. Bezeichnet man mit k, t und x den Wärmeleitungskoeffizienten, die Temperatur des Punktes und ihre vertikale Koordinate für Quecksilber, so ist $-k\frac{dt}{dx} = -k\beta$ gleich der Wärmemenge q, welche in einer Zeiteinheit durch eine Einheit des Horizontalschnittes des Quecksilbers hindurchgeht. Für den unteren Cylinder haben wir die entsprechenden Gröfsen k_1, t_1 und x_1 und das Gefälle β_1. In Anbetracht des Fehlens eines seitlichen Wärmeverlustes mufs $k\beta = k_1\beta_1$ sein, besonders wenn β und β_1 in der Nähe der gemeinsamen Basis der beiden Cylinder bestimmt werden. Wenn k bekannt ist, so findet man, nachdem β und β_1 bestimmt sind, k_1. Für Quecksilber (s. unten) fand Berget $k = 0{,}0201$. Er hat auch für dieselben Cylinder die Koeffizienten λ der elektrischen Leitungsfähigkeit ebenfalls in C.-G.-S.-Einheiten bestimmt.

Die Resultate seiner Bestimmungen sind in nachstehender Tabelle enthalten:

	k	$10^5\lambda$	$\frac{k}{10^5\lambda}$		k	$10^5\lambda$	$\frac{k}{10^5\lambda}$
Kupfer . .	1,0405	65,13	1,6	Zinn . . .	0,1510	8,33	1,8
Zink . .	0,303	18,00	1,7	Blei . . .	0,0810	5,06	1,6
Messing .	0,2625	16,47	1,7	Antimon .	0,0420	2,47	1,7
Eisen . .	0,1587	9,41	1,7	Quecksilber.	0,0201	1,06	1,8

Die Proportionalität zwischen k und λ findet in diesen Zahlen vollkommene Bestätigung.

III. Methode von F. Neumann. Ein aus dem zu untersuchenden Metall gefertigter Stab wird an einem Ende erwärmt, bis der stationäre

Zustand erreicht ist. Darauf wird die Wärmequelle entfernt und alle acht Sekunden die Temperatur zweier nahe an den Enden des Stabes belegener Punkte beobachtet. Die Theorie zeigt, dafs man aus der Summe und der Differenz dieser beiden Temperaturen die Koeffizienten h und k gesondert berechnen kann. Der Stab kann durch einen Ring ersetzt werden, welcher zunächst an einer Stelle erwärmt wird; bei der Abkühlung des Ringes wird die Temperatur zweier Punkte beobachtet, welche einander diametral gegenüber und in verschiedenen Abständen von der zuerst unmittelbar erwärmten Stelle des Ringes befinden. Die Dimensionen des Ringquerschnitts müssen im Vergleich zu seinem Durchmesser gering sein. Es sei σ die Länge der Achse des Ringes, t_1 und t_2 die Temperaturen des einen Punktes, t'_1 und t'_2 die Temperaturen des anderen Punktes in den Momenten τ_1 und τ_2. Man erhält dann h und k aus den Formeln

$$-\frac{hp}{s} = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \lg \frac{t_1 + t'_1}{t_2 + t'_2},$$

$$-\left(\frac{hp}{s} + \frac{4\pi^2}{\sigma} k\right) = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \lg \frac{t_1 - t'_1}{t_2 - t'_2}.$$

Es können auch Kugeln benutzt werden, wobei dann die Temperaturen im Zentrum und an der Oberfläche beobachtet werden. F. Neumann fand folgende Zahlen:

	Kupfer	Messing	Zink	Neusilber	Eisen	
$k =$	1.108	0,302	0,307	0,109	0,163	$\frac{g}{\text{cm sec}}$

Schlechte Wärmeleiter wurden in der Form von Kugeln untersucht. F. Neumann bestimmte die Gröfse $a^2 = \frac{k}{\varrho c}$, s. (9) und (9, a) S. 332, wo ϱ die Dichte, c die Wärmekapazität der Substanz bedeutet.

	Steinkohle	Schwefel	Eis	Sandstein	Granit	
$\frac{k}{\varrho c} =$	0,001 16	0,001 26	0,011 45	0,013 57	0,010 94	$\frac{(\text{cm})^2}{\text{sec}}$
$k =$	0,000 30	—	0,005 73	—	—	$\frac{g}{\text{cm sec}}$

III. F. Weber hat Messungen nach der Neumannschen Methode, mit Benutzung von Ringen, angestellt. Schlechten Wärmeleitern gab er die Form von runden dicken Platten, deren Abkühlung beobachtet wurde.

IV. Methode von Angström. Das eine Ende eines langen Stabes oder die Mitte eines solchen Stabes wird abwechselnd durch einen Dampfstrom erwärmt und darauf mit kaltem Wasser abgekühlt. Nach einiger Zeit, nachdem die periodische Erwärmung und Abkühlung genügend oft wiederholt wurde, zeigt es sich, dafs die Temperatur

auch in anderen Punkten des Stabes regelmäfsig zwischen zwei bestimmten, aber für verschiedene Punkte verschiedenen Grenzen schwankt. Die Theorie zeigt, dafs man durch Messung dieser periodisch sich ändernden Temperaturen in zwei Punkten des Stabes die Gröfse k berechnen kann. Eine genaue kritische Untersuchung der Angströmschen Methode ist von Dumas ausgeführt worden. Angström nimmt unter anderem an, dafs die Dichtigkeit ϱ und die Wärmekapazität c der Substanz von der Temperatur unabhängige Gröfsen seien. Er findet für $a^2 = \frac{k}{\varrho c}$:

$$\text{Kupfer} \quad a^2 = 1{,}163\,(1 - 0{,}001\,519\,t)\,\frac{(\text{cm})^2}{\text{sec}}$$

$$\text{Eisen} \quad a^2 = 0{,}2409\,(1 - 0{,}002\,874\,t) \quad "$$

Setzt man für ϱ und c die Werte aus den Versuchen von Fizeau und Bède ein, so erhält man:

$$\text{Kupfer} \quad k = 0{,}9394\,(1 - 0{,}001\,065\,t),$$

$$\text{Eisen} \quad k = 0{,}1842\,(1 - 0{,}001\,562\,t).$$

H. Weber hat eine Reihe von Untersuchungen nach der Angströmschen Methode, die F. Neumann verbessert hat, angestellt: beide Enden des Stabes werden abwechselnd erwärmt und abgekühlt, wobei die Erwärmung des einen Endes unter gleichzeitiger Abkühlung des anderen geschieht. Durch Beobachtung der Temperatur in der Mitte und noch an zwei Punkten des Stabes kann man h und k berechnen. Hägström hat vergleichende Messungen nach den Methoden von Angström und F. Neumann (Ringmethode) angestellt.

V. Methode von F. Kohlrausch (1899). Dieser Forscher hat eine sehr interessante Methode angegeben, um für einen Körper direkt das Verhältnis $k : \lambda$ der Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung zu bestimmen. Da die Gröfse λ sich sehr genau messen läfst (Bd. IV), so liegt hierin eine Methode, die Gröfse k in absoluten Einheiten zu bestimmen. In ihrer einfachsten Form besteht diese Methode in folgendem: ein stabförmiger Körper, dessen Seitenoberfläche keine Wärme abgiebt, wird von einem elektrischen Strom durchflossen und durch denselben erwärmt. Ist der stationäre Zustand eingetreten, so werden an drei Punkten des Stabes die drei Temperaturen u_1, u_2, u_3 und die drei Potientale (Bd. IV) v_1, v_2, v_3 gemessen, oder genauer, die Differenzen dieser Gröfsen. Es erweist sich nun, dafs in diesem Falle die Gleichung

$$\frac{\lambda}{k} = 2\,\frac{u_1\,(v_2 - v_3) + u_2\,(v_3 - v_1) + u_3\,(v_1 - v_2)}{(v_1 - v_2)\,(v_2 - v_3)\,(v_3 - v_1)}$$

gilt. Wählt man die drei Punkte in gleichen Abständen voneinander und zwar so, dafs $u_1 = u_3$ ist, und setzt

$u_2 - u_1 = u_2 - u_3 = U, \ v_1 - v_3 = 2\,(v_1 - v_2) = 2\,(v_2 - v_3) = V,$

so erhält man

$$\frac{k}{\lambda} = \frac{1}{8}\,\frac{V^2}{U}.$$

wobei $\frac{k}{\lambda}$ als von der Temperatur abhängig angenommen, einen Mittelwert darstellt von allen $\frac{k}{\lambda}$ zwischen den Temperaturen u_2 und $u_1 = u_3$.

Jäger und Diesselhorst haben die Theorie dieser Methode erweitert und für 23 Metallstäbe die Werte von $\lambda : k$ bei den Temperaturen 18° und 100° bestimmt. Aus den Messungen der elektrischen Leitfähigkeit λ wurden sodann die Wärmeleitungen k für diese Temperaturen, und hieraus auch der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitung gefunden. Derselbe erwies sich als positiv für Al, Au, Pt, Pd, Rotgufs, Konstantan und Manganin; er war negativ für Cu, Ag, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn, Fe, Bi und Stahl. Für die reinen Metalle ist er überhaupt sehr klein.

Für die reinen Metalle wurden bei gleicher Temperatur Werte von $k : \lambda$ gefunden, die sich nur wenig voneinander unterschieden, obwohl die Werte von λ und k um das zehnfache variierten. Wesentlich höhere Werte von $k : \lambda$ fanden sich bei Fe, Bi, Konstantan und Manganin. Der Temperaturkoeffizient von $k : \lambda$ erwies sich als positiv und für die reinen Metalle etwa gleich 0,004, welche Gröfse etwa dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes $(1 : \lambda)$ entspricht.

VI. Andere Methoden. Kirchhoff und Hansemann haben den veränderlichen Wärmezustand in Metallwürfeln von 140 mm Seitenlänge untersucht. Auf die eine Vertikalseite des Würfels wurde ein Wasserstrahl gerichtet, dessen Temperatur um einige Grade höher oder niedriger war, als die Anfangstemperatur des Würfels. Drei Kanäle, welche bis zu der dieser Seite perpendikulären Achse des Würfels reichten, ermöglichten die Beobachtung der Temperaturänderung in drei inneren Punkten des Würfels. Die Temperaturen wurden auf thermoelektrischem Wege gemessen. Die sehr komplizierte Theorie gewährt die Möglichkeit, auf Grund dieser Beobachtungen die Gröfse k zu berechnen. Kirchhoff und Hansemann fanden, dafs für Eisen, Blei und Zink die Gröfse $a^2 = \frac{k}{\varrho c}$ mit steigender Temperatur kleiner wird, für Kupfer wächst, für Zink aber von der Temperatur unabhängig ist.

Verschiedene Forscher haben ähnliche Methoden benutzt, z. B. F. A. Schulze (1898), welcher folgendermafsen verfuhr: der stabförmige Körper besitzt die Temperatur der umgebenden Luft, welche gleich Null gesetzt wird. In der Entfernung von 4 bis 10 cm von

dem einen Stabende befindet sich in einer feinen Durchbohrung ein Thermoelement zur Messung der Temperatur. Dasselbe Stabende wird von dem Zeitpunkt $\tau = 0$ an von einem starken Wasserstrahl bespült, dessen Temperatur t_1 sei. Das Thermoelement giebt auf dem Galvanometer nach τ_1 Sekunden einen bestimmten Ausschlag; derselbe Ausschlag wird nach τ_2 Sekunden erhalten, wenn die Temperatur des Wassers t_2 ist. Aus den Werten t_1, t_2, τ_1 und τ_2 kann k berechnet werden.

Sowohl Kirchhoff und Hansemann, als auch F. A. Schulze nahmen an, dafs die von dem Wasser bespülte Oberfläche des Körpers genau die Temperatur dieses Wassers annimmt. Grüneisen (1900) hat wohl zuerst gezeigt, dafs diese Annahme nicht zulässig sei und auch die Ursache angegeben: an der bespülten Oberfläche haftet eine dünne unbewegliche Wasserschicht, durch welche eine beträchtliche Differenz zwischen Temperatur des Wassers und der Körperoberfläche hervorgerufen wird. Grüneisen veränderte daher die Methode von F. A. Schulze derartig, dafs die obige Annahme nicht mehr notwendig wurde. Er bestimmte gleichfalls das Verhältnis $k:\lambda$ (Wärmeleitung: elektrische Leitfähigkeit) und bestätigte, dafs dasselbe für Legierungen (Cu Ni) und unreine Metalle gröfsere Werte besitzt, als für reine Metalle.

Schauffelberger (1902) bestimmte den Temperatursprung zwischen der Oberfläche des Stabendes und dem Spülwasser, indem er die eine Endfläche eines Stabes mit Wasser von 6,10°, die andere mit Dampf von 98,55° bespülte, bis der stationäre Zustand eintrat. Es zeigte sich, dafs die Endflächen des Stabes die Temperaturen 12,75° und 94,07° besafsen; die Temperatursprünge waren also gleich 6,65° und 4,48°. Schauffelberger mafs k für Kupfer nach der Methode von F. Kohlrausch und fand im Mittel $k = 0,943$ C.-G.-S.-Einheiten.

H. F. Weber bringt einen vertikalen Cylinder von beliebiger Anfangstemperatur in einen Raum, dessen Temperatur 0° ist und kühlt zugleich die untere Basisfläche des Cylinders durch Wasser von 0°. Aus der Beobachtung des zeitlichen Verlaufes der Temperatur an einem beliebigen Punkte des Körpers kann seine Wärmeleitung k bestimmt werden. Beglinger untersuchte nach dieser Methode verschiedene Eisensorten, Cellier verschiedene Sorten Kohle.

L. Lorenz (in Kopenhagen) hat das Wärmeleitungsvermögen nach zwei Methoden bestimmt. Die erste derselben ist der Forbesschen ähnlich (S. 362), nur mit dem Unterschied, dafs er für die Abkühlungsgeschwindigkeit des Stabes seine auf S. 320 s. (33) angeführte Formel anwandte. Die zweite Methode besteht in folgendem: der ganze Stab befindet sich in einem Raume, dessen Temperatur geändert und bis auf 100° gebracht werden kann. In diesem Raume erfolgt dann die weitere Erwärmung des Stabes von dem einen Ende aus, wo-

bei mittels Thermoelementen die Temperaturen von n gleichweit voneinander entfernten Punkten gemessen werden. Es seien diese Temperaturen $t_1, t_2, t_3, \ldots t_n$; sie ergeben sich als gewisse Funktionen der Zeit τ. Nach Entfernung der Wärmequelle beobachtete Lorenz die Temperaturen $t'_1, t'_2, t'_3, \ldots t'_n$ derselben Punkte während der Abkühlung des Stabes. Die Theorie ergiebt folgendes: es sei

$$t_2 + t_3 + \cdots + t_{n-1} = S, \quad t'_2 + t'_3 + \cdots t'_{n-1} = S',$$
$$t_1 - t_2 + t_n - t_{n-1} = \Delta, \quad t'_1 - t'_2 + t'_n - t'_{n-1} = \Delta';$$

dann ist

$$a^2 = \frac{k}{\varrho c} = \frac{l^2}{\Delta - \Delta'}\left(\frac{dS}{dt} - \frac{dS'}{dt}\right),$$

wo l den Abstand der Punkte voneinander bedeutet, welcher bei den Versuchen von Lorenz 2 cm betrug. Durch Änderung der Temperatur des Raumes, in welchem sich der Stab befand, konnte die Gröfse k bei verschiedenen Temperaturen gefunden werden.

Wir geben hier einige von den Zahlen, welche Lorenz und Kirchhoff und Hansemann gefunden haben; sämtliche Werte sind in C.-G.-S.-Einheiten gegeben:

	Lorenz		Kirchhoff und Hansemann	
	0°	100°	15°	
Kupfer	0,7198	0,7226	0,4152	
Magnesium	0,3760	0,3760	—	
				Versch. Sorten Zn
Aluminium	0,3445	0,3619	0,2545	I. 0,1418
Zink	—	—	—	II. 0,0964
Eisen	0,1665	0,1627	0,1446	III. 0,1375
Zinn	0,1528	0,1432	0,0793	
Blei	0,0836	0,0764	—	
Neusilber	0,0700	0,0887	—	
Antimon	0,0442	0,0396	—	
Wismut	0,0177	0,0174	—	

Nach Lorenz wächst k mit steigender Temperatur bei einigen Metallen, während es bei anderen abnimmt, bei Mg aber unverändert bleibt. Absolute Messungen der Gröfse k sind auch von Gray, Hall (für Stahl) u. a. ausgeführt worden.

Überblickt man die von verschiedenen Forschern gefundenen Resultate, so zeigt es sich, dafs über die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur, d. h. über die Gröfse α in der Formel $k = k_0 (1 + \alpha t)$ noch grofse Unsicherheit herrscht. Besonders die älteren Beobachtungen waren voller Widersprüche. So fand R. Lenz für Cu, Fe, Messing und Neusilber $\alpha > 0$ und nahe gleich den ent-

sprechenden Koeffizienten für die elektrische Leitungsfähigkeit λ; er fand z. B. für Eisen $\alpha = 0{,}004\,05$, während Lorenz $\alpha < 0$ angiebt. Osmond fand, dafs für Gufseisen zwischen 100° und 200° die Wärmeleitung k um 15 Proz. gröfser sei, als zwischen 60° und 90°. Ich habe für Kupfer $\alpha = 0{,}000\,469$, für Messing $\alpha = 0{,}000\,886$ gefunden, während Lorenz entsprechend $\alpha = 0{,}000\,039$ und $\alpha = 0{,}002\,445$ angiebt.

Dafs Jäger und Diesselhorst für reine Metalle sehr kleine, teils positive, teils negative Werte von α gefunden haben, war bereits oben erwähnt worden. Auch Straneo (1898) fand, dafs α für Cu und Fe sehr klein sein müsse. Nur bei den drei Legierungen: Rotgufs, Konstantan und Manganin und bei Wismut fanden Jäger und Diesselhorst gröfsere Werte für α.

Giebe (1903) hat die Wärmeleitung von Wismut bei tiefen Temperaturen untersucht und folgende Werte (C.-G.-S.-Einheiten) gefunden:

	+ 18°	— 79°	— 186°
$k =$	0,0192	0,0252	0,0558

Die ersten zwei Zahlen ergeben $\alpha = -0{,}003$. Giebe benutzte die Methode von Grüneisen, wobei aber nach einer Idee desselben Forschers die Erwärmung der einen Fläche nicht durch einen Wasserstrom, sondern durch die Strahlung eines glühenden Platinblechs hervorgerufen wurde.

Was das Verhältnis $k:\lambda$ der Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung betrifft, so haben wir im obigen die Resultate der wichtigsten hierher gehörigen Untersuchungen angegeben. Wir wollen aber noch hinzufügen, dafs nach Rietzsch (1900) für phosphor- und arsenhaltiges (bis 5 Proz.) Kupfer der Wert von $k:\lambda$ kleiner ist, als für reine Metalle, während, wie wir sahen, für Legierungen ein gröfserer Wert gefunden wird. Letzteres haben auch van Aubel und Paillot (1895) für Konstantan, Aluminiumbronze und Nickeleisen bestätigt. Cellier fand, dafs für verschiedene Kohlensorten $k:\lambda$ ganz verschiedene Werte besitzt. Mit wachsender Temperatur wächst $k:\lambda$ und zwar für reine Metalle hauptsächlich aus dem Grunde, dafs λ kleiner wird. Für Wismut hatten Jäger und Diesselhorst den relativ kleinen Temperaturkoeffizienten $+\,0{,}0015$ gefunden; dagegen fand Giebe dafs für Wismut $k:\lambda$ zwischen + 18° und — 186° sich nicht ändert, also k und λ die gleichen (negativen) Temperaturkoeffizienten besitzen. Lorenz glaubte, dafs $k:\lambda$ proportional der absoluten Temperatur sei, doch ist dies nur für eine gewisse Gruppe reiner Metalle (Cu, Au, Ag, Ni, Zn, Cd, Pb, Sn) annähernd richtig.

Eine ausführliche Zusammenstellung aller Arbeiten über das Wärmeleitungsvermögen der Metalle haben Holborn und Wien (1896) veröffentlicht.

Die Wirkung des magnetischen Feldes auf die Wärmeleitungsfähigkeit der Körper werden wir im Bd. IV besprechen.

VII. Messungsmethoden der Gröfse k für schlechte Wärmeleiter. Wir beschränken uns fast ausschliefslich auf den Litteraturhinweis, welcher weiter unten gegeben ist. Die Wärmeleitungsfähigkeit von Platten wurde untersucht von Herschell (Minerale), Tyndall (Holz), Lang (Steine, Ziegel), Andrews (Eis), Hopkins (Minerale, Wachs), Lees (Minerale, Holz), Christiansen (Glas und Marmor), Oddone (Glas), Georgijeffski (1903, Baumaterialien), Peirce und Wilson (Marmor) u. a.

Lodge schlug folgende Methode vor: ein Stab ist in zwei Teile geschnitten; das Ende des einen Teiles wird erwärmt und die Temperaturverteilung im anderen Teile untersucht und zwar zunächst bei unmittelbarer Berührung mit dem ersten Teile und dann nach Einschaltung einer Schicht der zu untersuchenden Substanz zwischen beide Teile. Eine Abänderung dieser Methode haben Less und Chorlton benutzt.

Helmersen und Littrow wandten die Methode von Biot-Depretz (S. 357) an, Smith und Knott benutzten die Methode von Angström (Gummi und Guttapercha). F. Neumann, Stefan, R. Weber, Yamagava, Stadler, H. Meyer, Hecht (1903) u. a. haben verschiedene Körper in der Form von Kugeln, Würfeln und Cylindern untersucht. Lord Kelvin und Murray setzten Parallelepipeda aus verschiedenen Mineralen mit der Grundfläche in geschmolzenes Zinn; die obere Fläche wurde mit Wasser abgekühlt. Mittels Thermoelementen, welche in seitliche Kanäle eingeführt waren, wurde die Temperatur im Inneren des Parallelepipedons gemessen.

Christiansen (1881) hat folgende Methode angegeben um für schlechte Wärmeleiter das Verhältnis der Gröfsen k zu bestimmen. Von drei parallelen Kupferplatten A, B, C wurden die beiden äufseren A und C bei den Temperaturen t_1 und t_3 erhalten. Platten aus den zu vergleichenden Stoffen füllen die beiden Zwischenräume. Ist der stationäre Zustand erreicht, so wird die Temperatur t_2 der Kupferplatte B gemessen. Sind d_1 und d_2 die Abstände der Kupferplatten, also auch die Dicken der untersuchten Platten, so wird das gesuchte Verhältnis $k_1 : k_2$ durch die Formel

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d_1}{d_2} \frac{t_2 - t_3}{t_1 - t_2}$$

gegeben. Paalhorn verglich auf diese Weise die Wärmeleitungen von Glas und Luft.

Voigt läfst die eine Seite der zu untersuchenden Platte durch einen Strom kalten Wassers bespülen, während die andere Seite mit einer gewissen Menge warmen Wassers in Berührung ist. Aus der

	k	Beobachter
Marmor	0,006	Christiansen
Kreide	0,002 2	Herschell
Eiche	0,004 1	Grassi
Kork	0,000 13	Lees
Steinkohle	0.000 3	F. Neumann
Ebonit	0,000 4	Lees
Paraffin	0,000 23	R. Weber
Wachs	0,000 09	Forbes
Schwefel	0,000 45	Lees
Filz	0,000 09	Forbes
Papier	0,000 31	Lees
Wolle	0,000 04	Forbes
„	0,000 55	Lees
Seide	0,000 22	„
Glas	0,002	im Mittel
Eis	0,005	Mitchell

beobachteten Abkühlungsgeschwindigkeit dieses Wassers kann die Gröfse k für die Platte berechnet werden. Diese Methode benutzten Venske (1891) und Focke (1899) für Glas.

Ein bedeutendes Interesse, auch für die Geophysik, bietet die Frage nach der Wärmeleitung des Schnees. Dieselbe wurde von F. Neumann (1862), Andrews (1886), Hjelström (1889). Abels (1892) und Jansson (1901) bestimmt.

Hjelström fand $k = 0{,}000\,508$ C.-G.-S. bei der Dichte $\delta = 0{,}183$. Doch dürfte dieser Wert zu hoch sein. Auf den grofsen Einflufs, den die Dichte des Schnees haben müsse, hat Woeikow hingewiesen. Abels fand

$$k = 0{,}0068\,\delta^2.\ \text{C.-G.-S.}$$

Jansson benutzte die Methode von Christiansen; als konstanter Vergleichskörper diente eine Glasplatte. Der Schnee wurde durch Wasser ersetzt und für dieses, nach Lees (1898), $k = 0{,}001\,47$ C.-G.-S. bei 11^0 angenommen, so dafs also k für Schnee und Wasser verglichen wurden. Jansson fand in C.-G.-S.-Einheiten

$$k = 0{,}000\,05 + 0{,}0019\,\delta + 0{,}006\,\delta^4,$$

wobei $\delta = 0$ der Wert $k = 0{,}000\,05$ für Luft erhalten wird.

Die Wärmeleitung k einer Mischung von p_1 und p_2 Teilen zweier Körper, deren Wärmeleitungen k_1 und k_2 sind, ist von verschiedenen Forschern untersucht worden. Lees (1900) findet, dafs k nicht nach der Mischungsregel, sondern nach der Formel

$$k^n = (p_1 k_1^n + p_2 k_2^n) : (p_1 + p_2),$$

wo n eine Konstante ist, sich berechnen läfst.

Wir geben in der nebenstehenden Tabelle einige Zahlen zum Vergleich mit den Werten von k, welche sich auf Metalle bezogen.

Für Kupfer und Silber beträgt k nahezu 1 C.-G.-S.-Einheit.

§ 6. Wärmeleitung anisotroper Körper. Die Wärmeleitungsfähigkeit anisotroper Körper, z. B. der Krystalle sämtlicher Systeme, mit Ausnahme des regulären, ist in verschiedenen Richtungen ungleich. Die mathematische Theorie der Fortpflanzung der Wärme in Krystallen ist von Duhamel, Stokes und Lamé gegeben worden. Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf das wichtigste Resultat. Wenn im Inneren eines isotropen Körpers ein beliebiger Punkt C den Ausgangspunkt der sich nach allen Seiten fortpflanzenden Wärme bilden könnte, so würden die isothermen Flächen Oberflächen konzentrischer Sphären mit gemeinsamem Zentrum in C darstellen. In Krystallen werden unter denselben Bedingungen die isothermen Flächen ähnliche Ellipsoide mit gemeinsamen Achsen und gemeinsamem Zentrum C bilden. Für einachsige Krystalle, d. h. für Krystalle des quadratischen und des hexagonalen Systems erhält man Rotationsellipsoide, für zweiachsige Krystalle dreiachsige Ellipsoide. Im allgemeinen Falle sind drei Hauptkoeffizienten der Wärmeleitung k_1, k_2 und k_3 zu unterscheiden, welche den Richtungen der Achsen des Ellipsoids entsprechen. Die Richtungen der Wärmeströme fallen allgemein nicht mit den Normalen zu den thermischen Oberflächen zusammen.

Die ersten Versuche, welche gezeigt haben, dafs die Wärmeleitung der Körper in verschiedenen Richtungen nicht gleich sein kann, sind von de la Rive und de Candolle angestellt worden; sie beziehen sich auf Holz und werden wir von ihnen weiter unten reden.

Eine detaillierte experimentelle Untersuchung der Wärmeleitung der Krystalle wurde von Sénarmont nach folgender Methode ausgeführt. Er schnitt aus einem Krystall eine Platte, in deren Mitte er eine Öffnung bohrte; durch diese Öffnung führte er eine feine silberne Röhre, welche in gewissem Abstande von der Platte um 90° umgebogen war. Die horizontal gerichtete Platte wurde mit einer dünnen, mit Terpentin gemischten Wachsschicht bedeckt; darauf wurde der horizontale Teil der Röhre erwärmt und Luft durch die Röhre geblasen. Auf diese Weise wurde die Mitte der Platte durch die heifse Luft erwärmt; von dieser Stelle pflanzte sich die Wärme nach allen Seiten fort und brachte das Wachs zum schmelzen. Derjenige Teil der Oberfläche, wo das Wachs geschmolzen war, liefs sich auch nach erfolgter Abkühlung der Platte erkennen; die Abgrenzungslinie hatte die Form einer Ellipse. Mifst man die Länge der halben Achsen dieser Ellipse und wiederholt den Versuch mit Platten, die in verschiedenen Richtungen aus dem Krystall geschnitten sind, so läfst sich ein isothermisches

Ellipsoid konstruieren und die Richtung, sowie die relative Gröfse seiner Achsen bestimmen.

Meyer ersetzte das Wachs durch eine Schicht des Doppelsalzes Kupfer-Quecksilberjodid, welches unter 70° eine grellrote Farbe besitzt, über 70° aber dunkelrot wird. Röntgen zeigte, dafs es genüge, die Platte vor der Erwärmung stark anzuhauchen: bei der Erwärmung verdunstet die Feuchtigkeit, die Grenze aber, bis zu welcher die Verdunstung sich ausdehnt, ist leicht bemerkbar, wenn man die Platte mit Lycopodiumpulver bestreut, welches nachher von den trockenen Stellen entfernt wird. Man erhält auf diese Weise eine sehr scharfe Abgrenzungslinie.

Die Erwärmung kann auch auf andere Weise bewirkt werden, indem man z. B. die Mitte der Platte mit einer stark erwärmten Metallspitze in Berührung bringt; desgleichen kann man auch einen Draht durch eine Öffnung in der Mitte der Platte führen und durch diesen einen starken elektrischen Strom durchgehen lassen.

Wenn die Platte dick ist, so erhält man bei der letzten Erwärmungsmethode, sowie bei der Methode von Sénarmont einen eiförmigen, aber keinen elliptischen Umrifs. Es erklärt sich dieses aus dem Umstande, dafs die Erwärmung nicht von einem Punkte, sondern von allen Punkten des Abschnitts einer Geraden ausgeht, welche senkrecht ist zu der Oberfläche der Platte; in diesem Falle hat die isotherme Oberfläche nicht mehr die Form eines Ellipsoids.

Von Lang, Jannetaz, Pape, Tyndall, Röntgen u. a. haben eine grofse Anzahl von Krystallen untersucht. Es erwies sich, dafs die isotherme Oberfläche bei Krystallen des regelmäfsigen Systems eine Kugel darstellt; bei einachsigen Krystallen erweist sie sich thatsächlich als Rotationsellipsoid, wobei die Rotationsachse stets mit der optischen Achse des Krystalls zusammenfällt (Bd. II). Dieses Ellipsoid kann von länglicher oder abgeplatteter Form sein, ganz wie die Wellenfläche des aufserordentlichen Strahles. In den meisten Fällen, aber nicht immer, ist der Charakter des thermischen und optischen Ellipsoids der gleiche, d. h. sie sind beide länglich oder beide abgeplattet. Es kommen aber auch Ausnahmen vor: so z. B. haben Kalkspat und Beryll längliche thermische und abgeplattete optische Ellipsoide; beim Korund verhält es sich umgekehrt. Dieses bedeutet, dafs der Richtung der gröfsten Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wärme die Richtung der geringsten Geschwindigkeit des aufserordentlichen Strahles entspricht, und umgekehrt.

Die Sénarmontsche Methode gewährt die Möglichkeit das Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen im Inneren des Krystalls zu bestimmen. Bestimmungen des absoluten Wertes der Gröfse k für Krystalle sind von Tuchschmidt und Lees ausgeführt worden. Tuchschmidt wandte die Methode von

H. F. Weber an (s. unter Wärmeleitung der Flüssigkeiten). Er fand folgende Zahlenwerte:

	Quarz k	Kalkspat k	
‖ der Achse	0,026 27	0,009 60	$\frac{g}{cm\ sec}$
Unter einem Winkel von 45° zur Achse .	0,021 20	0,008 63	
⊥ zur Achse	0,015 97	0,007 87	

Für Steinsalz ist $k = 0{,}01$ in allen Richtungen. Lees benutzte die auf S. 371 erwähnte Methode von Lodge. Er erhielt für Steinsalz $k = 0{,}0133$, ferner:

	Quarz	Kalkspat	
‖ der Achse	0,0299	0,0100	$\frac{g}{cm\ sec}$
⊥ zur Achse.	0,0158	0,0084	

Wir geben für einige einachsige Krystalle das Verhältnis von $k_1 : k_2$, wo k_1 sich auf die Richtung längs der Achse, k_2 auf die Richtung senkrecht zur Achse bezieht:

	$\frac{k_1}{k_2}$		$\frac{k_1}{k_2}$
Graphit	etwa 4	Dolomit	1,10
Antimon	2,56	Turmalin	1,35
Anatas	1,80	Quarz	0,58
Tellur.	0,66	Smaragd	0,81
Zinnober	0,72	Idokras	0,90

Ein grofses Interesse bietet die Gröfse $k_1 : k_2$ für krystallinisches Wismut. Lownds (1903) fand

$$\frac{k_1}{k_2} = 0{,}704,$$

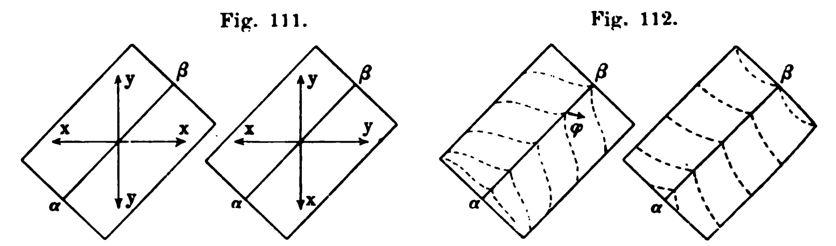
während Perrot (1903) gleichzeitig zu dem Werte

$$\frac{k_1}{k_2} = 0{,}745$$

gelangte.

W. Voigt ersann im Jahre 1897 eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Wärmeleitungsfähigkeit k_1, k_2 und k_3 im Krystall. Dieselbe ist wesentlich identisch mit der S. 360 angegebenen Isothermenmethode. Wir schneiden aus einem Krystall eine Platte parallel der einen von den drei Ebenen, welche zwei von den drei Achsen des Ellipsoids enthalten und zwar so, dafs die Seiten der rechtwinkligen Platte mit den Richtungen dieser Achsen xx, yy (Fig. 111, a. f. S., links), denen z. B. die Werte k_1 und k_2 entsprechen, Winkel von 45° bilden. Wir zerschneiden nun die Platte in der Richtung $\alpha\beta$, kehren die eine Hälfte um und kleben beide Teile zusammen, wie Fig. 111,

rechts, zeigt. Die Platte wird mit einer dünnen Schicht einer leicht schmelzbaren Substanz bedeckt: Voigt empfiehlt dazu, wie oben erwähnt war, Elaidinsäure mit Beimischung von 0,1 bis 0,5 Wachs und Terpentin. Erwärmt man die Platte von der Seite α, so stellt die Gerade $\alpha\beta$ aus Symmetriegründen in jedem Falle die Richtung des Wärmestromes dar, welcher von dem Punkte α nach dem Punkte β



fliefst. Die Isothermen bilden, wie wir sehen, mit dem Strom einen Winkel, welcher nicht gleich 90° ist und daher haben die Isothermen der Platte die Form von Linien, die in den Punkten der Geraden $\alpha\beta$ gebrochen sind, wie Fig. 112 zeigt. Bezeichnet man den Winkel zwischen den Tangenten an diesen Punkten mit φ, so ist

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{1 + tg\,\frac{\varphi}{2}}{1 \pm tg\,\frac{\varphi}{2}},$$

wo die beiden Vorzeichen sich auf die beiden Fälle $k_2 > k_1$ und $k_2 < k_1$ beziehen. Der Winkel φ ist leicht zu messen, da die Isothermen (Grenze der geschmolzenen Schicht) sehr deutlich zu sehen sind. Für eine parallel der Achse ausgeschnittene Quarzplatte beträgt der Winkel φ etwa 30°.

Ein ungleiches k in verschiedenen Richtungen zeigt sich nicht allein bei den Krystallen, sondern auch bei geprefstem Glase (Sénarmont), nicht krystallinischen Metallen, welche Spaltflächen besitzen, und besonders bei Holz, welches als ein nicht homogener, anisotroper Körper betrachtet werden kann.

Die Versuche von de la Rive und de Candolle, Tyndall, Knoblauch, Forbes, Less, Greiss, Luginin u. a., welche teils nach der Methode von Sénarmont, teils nach derjenigen von Biot-Despretz (S. 357), ausgeführt wurden, haben gezeigt, dafs k in der Richtung der Faser des Holzes am gröfsten, senkrecht zur Faser am geringsten ist, wobei wiederum die Richtungen längs dem Radius des Querschnitts eines Holzstammes und senkrecht zu diesem Radius zu unterscheiden sind. So findet beispielsweise Less, indem er für Marmor $k = 100$ setzt (angenähert ist $k = 0{,}0018$ C.-G.-S. nach Forbes):

		Ahorn	Eiche
‖ der Faser		19,2	16,1
⊥ zur „	‖ dem Radius	8,6	7,5
⊥ „ „	⊥ zum „	8,5	8,6

Forbes erhielt für Kiefernholz ‖ der Faser $k = 0{,}000\,30$ C.-G.-S., ⊥ zur Faser $k = 0{,}000\,088$ C.-G.-S.

Tyndall giebt folgende Zahlen in willkürlichen Einheiten:

	‖ der Faser	⊥ zur Faser ⊥ zum Radius	⊥ zur Faser ‖ dem Radius
Eiche	34	11,0	9,5
Buche	33	10,8	8,8
Buchsbaum	31	12,0	9,9
Esche	27	11,5	9,5
Apfelbaum	26	12,5	10,0
Fichte	22	12,0	10,0

W. Luginin hat den Gang der Temperatur im Innern der Baumarten im Laufe des Jahres untersucht.

§ 7. Wärmeleitung der Flüssigkeiten. Die Untersuchung der Wärmeleitungsfähigkeit von Flüssigkeiten stöfst auf besondere Schwierigkeiten infolge ihrer leichten Beweglichkeit, welche bei Erwärmung von unten eine Konvektion der Wärme durch die aufsteigenden Teile der Flüssigkeit hervorruft. Die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten kann daher nur auf die Weise untersucht werden, dafs die Flüssigkeit von oben her erwärmt oder von unten aus abgekühlt wird. Sie ist jedenfalls sehr gering. wie aus folgendem Versuche hervorgeht. Man giefst in ein Reagenzgläschen kaltes Wasser und legt in dasselbe ein Stückchen Eis, welches mit Draht umwickelt ist, damit es auf dem Boden des Gläschens bleibe. Das Wasser im oberen Teil des Reagenzgläschens kann nun bis zum Sieden erwärmt werden, ohne dafs dabei das Eis schmilzt.

Die Untersuchungen bezüglich der Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten sind hauptsächlich nach zwei wesentlich verschiedenen Methoden angestellt worden. Nach der ersten von diesen Methoden wird eine vertikale Flüssigkeitssäule von oben her erwärmt oder von unten aus abgekühlt und die stationäre oder die veränderliche Temperatur in verschiedenen Horizontalschichten untersucht wird. Nach der zweiten Methode bringt man die Flüssigkeit in Form einer dünnen Schicht zwischen zwei horizontale Metallplatten, deren Temperaturen beobachtet werden; es ist dieses die Methode der flüssigen Schicht oder die Lamellenmethode. Aufserdem giebt es noch besondere Methoden von Winkelmann und Grätz.

I. Säulenmethode. Die ersten Versuche wurden nach der Säulenmethode ausgeführt. Rumford zog aus seinen Beobachtungen den Schlufs, dafs Wasser gar keine Wärmeleitungsfähigkeit besitze. Indes haben spätere Versuche von Nicholson, Murray, Pictet, T. Thomson u. a. gezeigt, dafs eine innere Wärmeübergabe in einer vertikalen, von oben her erwärmten Flüssigkeitssäule stattfindet. Die ersten genaueren Versuche sind von Despretz ausgeführt worden, welcher seine, oben (auf S. 358) besprochene Methode anzuwenden versuchte. In ein cylindrisches Holzgefäfs wurde Wasser gegossen und dann ein kupfernes Gefäfs so hineingestellt, dafs der Boden desselben die Oberfläche des Wassers berührte. In das kupferne Gefäfs wurde heifses Wasser gegossen, welches alle 5 Minuten erneuert wurde. Sechs horizontale Thermometer waren in die Seitenwand des Cylinders derart eingeführt, dafs sich ihre Reservoire in der Achse des Cylinders befanden. Der stationäre Zustand trat in 36 Stunden ein. Es ergab sich, dafs die Temperatur durch die Formel $t = A\,e^{-ax}$ ausgedrückt werden kann, wo x die vertikale Koordinate der Schicht ist. Paalzow wandte dieselbe Methode an: er bestimmte die Gröfse

$$2n = (\theta_1 + \theta_3) : \theta_2,$$

s. (36a); er begnügte sich damit, die Flüssigkeiten in eine Reihe entsprechend der Abnahme ihrer Leitfähigkeit zu ordnen. Bottomley gofs heifses Wasser unmittelbar auf ein Holzbrettchen, welches auf der Oberfläche einer Wassersäule schwamm. Eine Unzulänglichkeit in der Methode von Despretz und seiner Nachfolger besteht übrigens darin, dafs die Holzwand des Cylinders ebenfalls die Wärme zu den unteren Schichten der Flüssigkeitssäule leitet, und demgemäfs die beobachtete Erwärmung nicht durch die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeit allein bewirkt wird. Die Bottomleysche Methode weist speziell noch andere Fehlerquellen auf; es kann deshalb nicht Wunder nehmen, dafs er für Wasser $k = 0{,}0002$ C.-G.-S. erhielt, während der wahre Wert sechsmal gröfser ist. Die Versuche von Chree, welcher die Temperatur verschiedener Schichten einer Flüssigkeitssäule mit Hülfe eines Platindrahtes bestimmte, dessen elektrischer Widerstand gemessen wurde, ergaben ebenfalls wenig übereinstimmende Resultate; indes kann das Mittel aus seinen Bestimmungen, nämlich $k = 0{,}001\,24$ C.-G.-S. für Wasser bei 18^0 als der Wahrheit recht nahe kommend angesehen werden.

Angström hat die Gröfse k für Quecksilber bestimmt, indem er seine auf S. 365 beschriebene Methode der periodischen Erwärmung und Abkühlung benutzte: hierbei war eine vertikale Glasröhre mit einem Durchmesser von 37,6 mm mit Quecksilber gefüllt. Angström fand für Quecksilber bei 50^0 $k = 0{,}0177$ C.-G.-S. Erst im Jahre 1869 lieferte Lundqvist unter Anwendung derselben Methode, zuver-

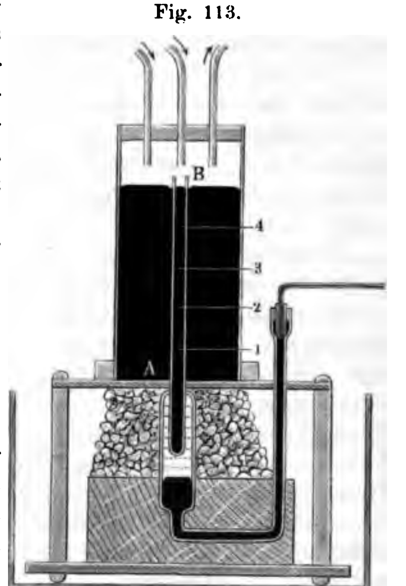
lässige Werte der Gröfse k für verschiedene Flüssigkeiten, die er ebenfalls in vertikale Glasröhren brachte. Wir geben hier seine Zahlenwerte bei 40°:

	Dichtigkeit	$k \frac{g}{cm\ sec}$
Wasser	1	0,001 555
$ZnSO_4$-Lösung	1,237	0,001 643
" "	1,252	0,001 582
" "	1,382	0,001 582
NaCl-Lösung	1,178	0,001 492
H_2SO_4- "	1,123	0,001 500
" "	1,207	0,001 447
" "	1,372	0,001 257

H. F. Weber leitete aus den Lundqvistschen Beobachtungen etwas andere Zahlen für die $ZnSO_4$-Lösung ab, indem er einen genaueren Wert der Wärmekapazität dieser Lösung einführte. So fand er für die Lösung, deren Dichtigkeit 1,382 beträgt, $k = 0{,}001\,437$.

Berget hat die Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilbers nach der Methode des „Schutzcylinders", von welchem bereits auf S. 363 die Rede war, bestimmt. Sein Apparat ist in Fig. 113 abgebildet. Es stellt ein Bunsensches Eiskalorimeter (S. 188) dar, dessen Reservoir in Form einer Röhre AB verlängert ist; die Länge der Röhre, von A an gerechnet, beträgt 20 cm; der Durchmesser derselben ist 1,3 cm. Die Röhre geht durch eine horizontale Eisenplatte, unter welcher sich Eis befindet, welches das Gefäfs des Kalorimeters umgiebt. Die Glasröhre AB ist von einem etwas höheren Cylinder, von 6 cm Durchmesser, umschlossen, welcher ebenfalls, wie AB, Quecksilber enthält. Dieser Cylinder ist mit einem Deckel versehen, durch welchen drei Röhren hindurchgehen; durch zwei von diesen Röhren treten Dämpfe siedenden Wassers ein, durch die dritte entweichen sie nach aufsen. Vier horizontale Eisendrähte 1, 2, 3, 4 ragen bis zur Mitte der Röhre AB hinein; sie sind isoliert und nur die Enden derselben (in AB) sind unbedeckt. Jedes Paar Drähte bildet mit dem Quecksilber ein Thermoelement, dessen elektromotorische

Fig. 113.



Kraft zur Messung der Temperaturdifferenz zweier Punkte dient. Aus Vorversuchen überzeugte sich Berget, dafs alle Punkte einer Horizontalschicht in der Röhre AB eine und dieselbe Temperatur besafsen. Sobald der stationäre Wärmezustand eingetreten war, mafs er die Wärmemenge Q, welche dem Kalorimeter in einer Zeiteinheit zugeführt wurde, indem er die Bewegung des Quecksilberfadens in der dünnen horizontalen Röhre, wie auf S. 190 auseinandergesetzt ist, beobachtete. Die Gröfse k wurde nach der Formel

$$Q = \frac{ks(t_1 - t_2)}{d}$$

berechnet, in der s die Querschnittsfläche der Röhre AB, $t_1 - t_2$ die Temperaturdifferenz an zwei, in dem Abstande d von einander befindlichen Punkten derselben bedeutet. Bei einer mittleren Temperatur von 50° für die ganze Säule erhielt Berget $k = 0{,}02015$. Die Gröfse Q ist die gleiche bei allen Querschnitten der Röhre AB. Indem Berget $t_1 - t_2$ in verschiedenen Abschnitten dieser Röhre mafs, konnte er die Abhängigkeit der Gröfse k von der Temperatur bestimmen. Es erwies sich, dafs in der Formel $k = k_0(1 + \alpha t)$ der Temperaturkoeffizient (bei 50°) $\alpha = -0{,}001267$ ist. Zwischen 0° und 300° fand er $\alpha = -0{,}00045$. Danach nimmt die Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilbers mit steigender Temperatur ab.

Berget hat die Gröfse k für Quecksilber noch nach einer anderen Methode bestimmt: die Quecksilbersäule wurde verkürzt und erweitert, die zugeführte Wärmemenge Q aber aus der Gewichtsabnahme eines Eiscylinders bestimmt, welcher von unten her eine als Basis der Quecksilbersäule dienende Eisenplatte berührte. Nach dieser Methode fand er $k = 0{,}02001$.

Es ist schwer zu sagen, ob bei den Bergetschen Versuchen die Vertikalströme des Quecksilbers in der Röhre AB beseitigt waren. Die Versuche von Wachsmuth zeigten, dafs derartige Ströme in weniger dichten, von oben her erwärmten Flüssigkeitssäulen zweifellos vorhanden sind. Wachsmuth benutzte gefärbte Flüssigkeiten, welche sich bei Erwärmung entfärben, z. B. eine schwache Jodsäurelösung, deren blaue Färbung bei einer Temperatur zwischen 30° und 70° je nach der Konzentriertheit der Lösung verschwindet. Bei der Erwärmung der Flüssigkeit von oben her zeigten sich deutlich Wirbelbewegungen, in denen die kältere Flüssigkeit aufstieg, die wärmere sich senkte. Diese Bewegungen hörten auch dann nicht auf, wenn die Flüssigkeitssäule mit einem Schutzcylinder nach der Bergetschen Methode umgeben wurde. Die Versuche von Wachsmuth lassen es geraten erscheinen, überhaupt die Methode der Flüssigkeitssäule ganz fallen zu lassen.

II. Lamellenmethode. Guthrie war es, der zuerst diese Methode anwandte; er brachte eine Flüssigkeitsschicht zwischen zwei

Hohlkegel, welche mit ihren horizontalen Grundflächen einander zugekehrt waren. Durch den oberen Kegel ging ein Dampfstrom, während der untere, mit der Spitze abwärts gekehrte und mit einem Wassermanometer versehene Kegel als Luftthermometer diente. Guthrie stellte Vergleiche an über die Erwärmung der Luft, einerseits, wenn die Kegelgrundflächen sich berührten, andererseits, wenn sich zwischen ihnen eine Flüssigkeitsschicht befand. Er fand, dafs Glycerin die Wärme 3,84 mal, Alkohol 10 mal und Chloroform 12 mal schlechter leitet als Wasser, und dafs Salzlösungen die Wärme besser leiten als Wasser.

Eine sehr sorgfältige Bestimmung von k und des Temperaturkoeffizienten α dieser Gröfse hat Lees (1898) nach dieser Methode für mehrere Flüssigkeiten ausgeführt. Er fand folgende Werte:

	k (C.-G.-S.)	α (zwischen 25° und 45°)
Wasser (11°)	0,00147	— 0,0055
Methylalkohol (11°)	0,00052	— 0,0034
Äthylalkohol (11°)	0,00046	— 0,0058
Glycerin (20°)	0,00070	— 0,0044
Essigsäure (11°)	0,00043	—

H. F. Weber hat die Lamellenmethode weiter entwickelt. Zwei runde Kupferplatten wurden horizontal in einem Abstande von einigen Millimetern übereinander plaziert. Der Zwischenraum war mit der zu untersuchenden Flüssigkeit ausgefüllt, welche sich in demselben infolge der Kapillarität hielt. Das ganze System wurde auf die horizontale Oberfläche eines grofsen Stückes Eis herabgesenkt; die allmähliche Temperaturänderung der Platte wurde mittels einer Thermosäule gemessen. Aus diesen Messungen liefs sich die Gröfse k für die zwischengelagerte Flüssigkeitsschicht berechnen. Lorberg zeigte indes, dafs die von H. F. Weber benutzte Formel durch eine kompliziertere ersetzt werden müsse, weshalb auch die Weberschen Zahlenwerte eine Änderung erleiden. So z. B. findet Weber für Wasser

$$k = 0{,}00120 \qquad \alpha = 0{,}00786,$$

während die Berechnungen von Lorberg nach den Beobachtungen von Weber

$$k = 0{,}000138 \qquad \alpha = 0{,}00494$$

ergaben.

Das von Weber aufgestellte Gesetz: „Die Gröfse $k:\delta c$, wo δ das specifische Gewicht und c die Wärmekapazität einer Volumeinheit der Flüssigkeit bedeutet, hat für alle Flüssigkeiten angenähert einen und denselben Wert", kann daher auch nicht als zweifellos angesehen

werden. In einer späteren Arbeit (1885) untersuchte **Weber** die theoretische Bedeutung seines Gesetzes und fand eine Bestätigung desselben für 46 Flüssigkeiten. Inzwischen waren jedoch von **Lorberg** und auch von **Grätz** gegen seine erste Arbeit verschiedene Einwendungen erhoben worden. **Weber** war unter anderem zu dem Schlusse gelangt, dafs die Wärmeleitungsfähigkeit der Flüssigkeiten nicht von ihrer inneren Reibung abhängt. Dieses Resultat ist von **Wachsmuth** bestätigt worden; er erhielt für reines Wasser bei 4,1° $k = 0{,}001\,29$, für Wasser aber, welches 1 Proz. Gelatine (d. h. eine genügende Menge zum Starrmachen des Wassers) enthält, bei zwei Versuchen $k = 0{,}001\,31$ und $k = 0{,}001\,28$, d. h. dieselbe Zahl, wie für reines Wasser. Für eine 5 proz. Lösung war bereits $k = 0{,}001\,16$.

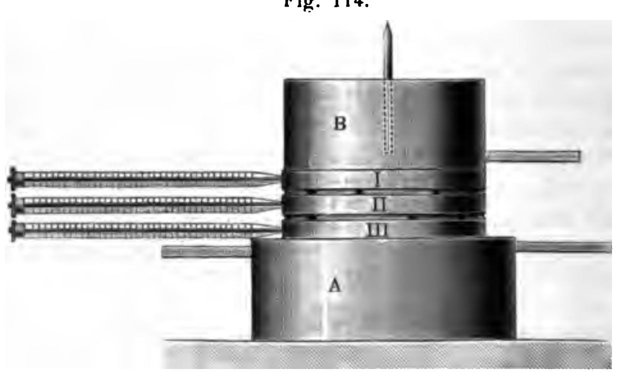
Im Jahre 1893 veränderte H. F. **Weber** seine Formel; er fand, dafs die Gröfsen

$$\frac{k}{\delta c}\sqrt[3]{\frac{m}{\delta}} = konst.,$$

sei, wo m das Molekulargewicht, c die specifische Wärme der Volumeneinheit, δ die Dichte der Flüssigkeit bedeuten. **Van Aubel** prüfte dies Gesetz an den von **Lees** gefundenen Werten und fand dasselbe sowohl für reine Flüssigkeiten (Wasser, Glycerin, Essigsäure) als auch für deren Mischungen nicht bestätigt.

De Heen hat die **Weber**sche Methode etwas abgeändert: er benutzte dickere Kupferplatten und mafs mit Hülfe von drei Thermoele-

Fig. 114.



menten das Temperaturgefälle in der unteren Platte und die Temperatur der oberen Platte. Eine weitere Abänderung stellt die bereits oben (S. 371) erwähnte Methode von **Christiansen** dar, welcher an Stelle von zwei Kupferplatten drei (Radius 13,14, Dicke 9 mm) benutzte, die voneinander durch kleine Glasstückchen getrennt waren. Das ganze System wird auf das kupferne Gefäfs A (Fig. 114) gestellt, durch welches

kaltes Wasser fliefst; auf die obere Platte wird ein ähnliches Gefäfs *B* gesetzt, durch welches warmes Wasser strömt. Drei Quecksilberthermometer sind seitlich in die Kupferplatten eingesetzt und dienen zur Messung ihrer Temperaturen t_1, t_2 und t_3. Zwischen den Platten befinden sich die zwei Flüssigkeitsschichten, deren Wärmeleitungsfähigkeiten k_1 und k_2 verglichen werden sollen. Bezeichnen wir mit d_1 und d_2 die Dicke dieser Schichten, so ist offenbar

$$k_1 \frac{t_1 - t_2}{d_1} = k_2 \frac{t_2 - t_3}{d_2};$$

hieraus erhält man die bereits S. 371 angeführte Formel

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{d_1 (t_2 - t_3)}{d_2 (t_1 - t_2)}.$$

Christiansen und Winkelmann haben eine genauere Formel abgeleitet.

Stankewitsch hat die Wärmeleitungsfähigkeit einer großen Zahl von organischen Flüssigkeiten nach der Methode von Christiansen untersucht. Henneberg verglich nach derselben Methode die Wärmeleitungsfähigkeiten k von Mischungen aus Wasser und Alkohol, und erhielt für diese ein kleineres k als für Wasser, und ein gröfseres k als für Alkohol. Nach seinen Versuchen findet das Webersche Gesetz keine Bestätigung.

Jäger hat nach derselben Methode die Wärmeleitungsfähigkeiten von Salzlösungen mit derjenigen von Glas, welches einen der Zwischenräume ausfüllte, verglichen. Zur Messung der Temperaturen benutzte er Thermoelemente. Seine Versuche, welche für Salzlösungen ein kleineres k als für Wasser ergaben, bestätigen das Gesetz von Weber. Wachsmuth stellte Versuche nach der Weberschen Methode an. Wir haben bereits erwähnt, dafs er für Wasser $k = 0{,}001294$ C.-G.-S. erhielt. Er bestimmte die Gröfse k noch für zehn verschiedene Öl- und Balsamarten; wir lassen hier einige von seinen Zahlen folgen:

	k		k
Copaivabalsam . . .	0,00026	Oleum Sesami . . .	0,00039
Kanadischer Balsam .	0,00026	„ Papaveris . . .	0,00039
Olivenöl	0,00039	„ Ricini	0,00043
		„ Nuciste . . .	0,00035

Diese Zahlen deuten wiederum auf das Fehlen einer Beziehung zwischen der Gröfse k und der inneren Reibung in Flüssigkeiten hin.

Schliefslich wollen wir noch die interessante Arbeit von Barus erwähnen, welcher nach der Weberschen Methode die Gröfse k für festes und flüssiges Thymol ($C_{10}H_{14}O$) verglichen hat. Er fand

für festes Thymol bei 12° $k = 0{,}000359$ C.-G.-S.,
„ flüssiges „ „ 13° $k = 0{,}000313$ „

Die Differenz macht 13 Proz. aus. Führt man c und δ ein, so ergiebt sich für $a^2 = \frac{k}{c\delta}$:

für festes Thymol bei 12° $a^2 = 0{,}001077$
„ flüssiges „ „ 13° $a^2 = 0{,}000691$

Der Unterschied beträgt bereits 36 Proz.

Es giebt eine Menge von Variationen der Lamellenmethode. So bringt Wachsmuth (1901) die Flüssigkeit zwischen zwei parallele Kupferplatten, von denen die obere durch einen Wasserstrom erwärmt wird, während die untere auf einem Eisenklotze ruht. Die durch die Flüssigkeit in der Zeiteinheit durchgegangene Wärmemenge Q wird durch die Menge des geschmolzenen Eises bestimmt und k aus der Formel

$$k = \frac{Q}{t_1 - t_2} \cdot \frac{d}{S}$$

berechnet, in welcher d die Dicke der Flüssigkeitsschicht, S ihre Oberfläche, t_1 und t_2 die Temperaturen der beiden Kupferplatten bedeuten.

Eine interessante Methode benutzten Milner und Chatlock (1899), indem sie die Dicke der Lamelle veränderlich machten, so dafs aus zwei Beobachtungen nach der obigen Formel k berechnet werden konnte, wenn nur die Differenz der Dicken $d_1 - d_2$ bekannt war.

R. Weber (1903) erwärmte die Flüssigkeit von oben durch ein Gefäfs, welches flüssiges Paraffin enthielt; in diesem befand sich eine Spule von Nickelindraht, welche von einem elektrischen Strome durchflossen wurde. Unterhalb der Flüssigkeit befand sich schmelzendes Eis. Innerhalb der Flüssigkeit befanden sich übereinander in der Entfernung d die Lötstellen eines Thermoelementes, welches die Gröfse t_1 und t_2 angab. Q wurde aus der Stromstärke und der Potentialdifferenz nach dem Jouleschen Gesetze (Bd. IV) berechnet. R. Weber fand folgende Werte für k in C.-G.-S.-Einheiten:

	k		k
Wasser	0,00131	Glycerin	0,000656
Petroleum (Kaiseröl) .	0,000382	Quecksilber	0,0197

III. Methoden von Winkelmann und Grätz. Winkelmann brachte die Flüssigkeit in den Zwischenraum zwischen zwei konzentrischen Kupfercylindern. Der äufsere Cylinder wurde mit einer Mischung von Eis und Wasser umgeben, wobei eine ringförmige, mit Bürsten versehene Rührvorrichtung die Cylinderoberfläche in ähnlicher Weise wie bei den Versuchen von Péclet (S. 354) ununterbrochen abrieb. Der

innere Cylinder war mit Luft gefüllt; von dem Deckel desselben ging eine Röhre, die zweimal in rechtem Winkel (nach oben, horizontal, nach unten) gebogen war und mit dem unteren Ende in Quecksilber tauchte, welches bei allmählicher Abkühlung der Luft nach oben steigt. Durch Beobachtung der Geschwindigkeit dieser Abkühlung läfst sich die Gröfse k für die gegebene Flüssigkeit berechnen. Winkelmann benutzte drei Apparate, in denen die Dicke d der Flüssigkeitsschicht 0,205 mm, 0,259 und 0,495 mm betrug. Es erwies sich, dafs der so erhaltene Wert für k von d abhängt; für Wasser ergaben sich die Zahlenwerte $k = 0{,}001040$, $k = 0{,}001161$ und $k = 0{,}001416$. Bei dieser Methode waren die Strömungen innerhalb der Flüssigkeit offenbar nicht völlig beseitigt. Der Apparat mit kleinstem d ergab folgende Zahlen:

	k
Wasser	0,001040
NaCl-Lösung (33 1/3 Proz.)	0,001085
KCl-Lösung (20 Proz.)	0,001115
Alkohol	0,000491
Schwefelkohlenstoff	0,000595
Glycerin	0,000674

Diese Arbeit rief eine Polemik zwischen Winkelmann, H. F. Weber und Oberbeck hervor. Beetz wandte eine analoge Methode an; aber auch diese Arbeit erfuhr eine ziemlich scharfe Kritik von Seiten H. F. Webers.

Eine originelle Methode ist von Grätz benutzt worden. Die Flüssigkeit, deren Anfangstemperatur t_1 ist, strömt durch eine lange dünne Metallröhre, welche in Wasser getaucht ist, dessen Temperatur t_0 geringer als t_1 ist. Gemessen wird die Temperatur t_2, bis zu welcher sich die Flüssigkeit bei ihrem Durchströmen durch die Röhre abkühlt. Die komplizierte Formel

$$a^2 = \frac{k}{\delta c} = \frac{2W}{\pi l \mu^2} lg\left(p\frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_0}\right),$$

welche wir nicht ableiten, ergiebt die gesuchte Gröfse k. In dieser Formel bedeutet δ die Dichtigkeit, c die Wärmekapazität der Flüssigkeit; W ist das Volumen der Flüssigkeit, die in einer Sekunde durchströmt, l die Länge der Röhre in Centimetern, μ und p zwei Konstanten: $\mu = 2{,}7043$, $p = 0{,}81747$. Grätz hat einige Lösungen, Glycerin, Alkohol, Äther, Petroleum, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff untersucht.

Sluginow hat auf eine Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der Gröfsen k für eine gegebene Substanz in festem und flüssigem Zustande hingewiesen.

Petruschewski gab eine Methode zur Vergleichung der Gröfsen k für flüssige und feste Körper, die sich auf die Beobachtung der

Längenzunahme eines Stabes oder der Volumzunahme einer in einen Glascylinder gegossenen Flüssigkeit gründet, wenn der Stab oder die Flüssigkeitssäule von einem Ende aus erwärmt werden.

Jäger hat versucht eine kinetische Theorie der Wärmeleitung der Flüssigkeiten zu geben, analog der von Clausius geschaffenen und weiter unten angeführten Theorie der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase. Wir wollen hier eines von den Resultaten der Jägerschen Theorie anführen. Man kann die lebendige Kraft des Moleküls $\frac{1}{2} m v^2$, wo m die Masse, v die Geschwindigkeit bezeichnet, als eine Temperaturfunktion von der Form

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m v_0^2 (1 + \gamma t)$$

schreiben. Es sei η der Koeffizient der inneren Reibung (Bd. I): die Jägersche Theorie führt zu der Formel

$$\frac{k}{\eta} = \frac{1}{2} \gamma v_0^2.$$

Die rechte Seite kann sehr verschiedene Werte für verschiedene Flüssigkeiten besitzen, wodurch sich auch das Fehlen der einfachen Beziehung zwischen k und γ erklärt. Die Gröfse $\frac{1}{2} \gamma v_0^2$, welche der Zunahme der kinetischen Energie einer Masseneinheit bei Erwärmung von 1° gleich ist, ist offenbar kleiner als die Wärmekapazität c. Es mufs sich daher für alle Flüssigkeiten ergeben:

$$\frac{k}{\eta} < c.$$

Dieses Verhältnis bestätigt sich, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

	k	η	$\frac{k}{\eta}$	c
Wasser	0,000 124	0,013 0	0,095	1,000
Alkohol	0,000 487	0,015 3	0,032	0,566
Äther	0,000 405	0,002 6	0,156	0,520
Chloroform	0,000 367	0,006 5	0,056	0.233

Da die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers ein besonderes Interesse bietet, wollen wir die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte k dieser Gröfse zusammenstellen (in C.-G.-S.-Einheiten).

	k	
Lundqvist (1869)	0.00156	bei 40,8°
Winkelmann (1874)	0,00154	„ 14°
H. F. Weber (1880)	0.00143	„ 23,6°
„	0,00124	„ 4.1°
Grätz (1885)	0,00157	„ 30°
Chree (1887)	0.00124	„ 18°

	k	
Lees (1898)	0,00147	bei 11°
Milner u. Chatlock (1899) . . .	0,00143	„ 20°
R. Weber (1903).	0,00131	—

§ 8. Wärmeleitung der Gase. Die Frage bezüglich der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase hat den Gegenstand nicht nur vielfacher experimenteller, sondern auch tiefgehender theoretischer Untersuchungen gebildet. Der Wärmeübergang von einer wärmeren zu der benachbarten kälteren Gasschicht erweist sich als das Resultat des Überganges der in diesen beiden Schichten mit ungleicher mittlerer lebendiger Kraft sich bewegender Moleküle aus der einen Schicht in die andere, demzufolge die mittlere lebendige Kraft und folglich auch die Temperatur der kälteren Schicht zunehmen, der wärmeren — abnehmen mufs. Bei dem Eintritt des stationären Wärmezustandes wird der Verlust durch Energiezufuhr aus der vorhergehenden noch wärmeren Schicht gedeckt, die zugeführte Energie aber geht auf die folgende, noch kältere Schicht über. Mit der sehr komplizierten theoretischen Untersuchung dieser Frage haben sich Cl. Maxwell, Clausius, Boltzmann, Stefan, von Lang, O. E. Meyer, Burbury u. a. beschäftigt.

Sämtliche Theorien führten zu dem bemerkenswerten Resultate, daß die Wärmeleitfähigkeit der Gase von dem Drucke derselben unabhängig ist, dafs also die Gröfse k sich mit der Verdünnung der Gase nicht ändert. Auf dieses wichtige Gesetz werden wir mehrfach Gelegenheit haben zurückzukommen. Es ist selbstverständlich, dafs bei einem gewissen, sehr hohem Grade der Verdünnung dieses Gesetz seine Richtigkeit verlieren mufs, wie dieses auch bei den analogen Gesetzen hinsichtlich der Unabhängigkeit der inneren Reibung und der Schallgeschwindigkeit in Gasen von ihrem Drucke (Bd. I und II) der Fall ist. Die theoretischen Schlüsse gründen sich auf die Voraussetzung, dafs die Anzahl der Gasmoleküle in einem gegebenen Volumen sehr grofs ist; diese Voraussetzung gestattet die Anwendung der Integralrechnung. Zugleich mit dieser Voraussetzung wird auch die Richtigkeit der aus ihr gezogenen Schlüsse hinfällig.

Die Unabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit k der Gase von ihrem Drucke erklärt sich daraus, dafs bei n mal verringertem Drucke sich die Anzahl der aus einer Schicht in die andere übergehenden Moleküle n mal verringert; gleichzeitig vergröfsert sich aber ihre mittlere Weglänge n mal (Bd. I), die Moleküle dringen daher n mal tiefer aus einer Schicht in die benachbarte Schicht ein; das ganze Quantum der übergegangenen Energie bleibt daher dasselbe, wie es vor der Druckverminderung war. Crookes' interessante Versuche bestätigen dieses Resultat der Theorie. Eine Thermometerkugel, die von einer Glashülle umgeben war, aus welcher die Luft ausgepumpt werden konnte, besafs

die Temperatur von 25°: sie wurde in Wasser eingetaucht, welches bis zu 65° erwärmt war; darauf wurde bei verschiedenen Drucken p der in der Hülle zurückgebliebenen Luft die Zeit t bestimmt, während welcher das Quecksilber im Thermometer bis 60° stieg. Crookes erhielt folgende Zahlen (M = 1 Millionstel Atmosphäre):

p	t	p	t
760 mm	121 Sek.	23 M	227 Sek.
1 „	150 „	12 „	252 „
620 M	161 „	5 „	322 „
117 „	183 „	2 „	412 „
59 „	203 „		

Bei grofsen p ist die Konvektion von Bedeutung. Ähnliche Versuche sind von Bottomley (asymptotic experiments) und, noch früher, von Kundt und Warburg angestellt worden; sie wiesen direkt darauf hin, dafs die Beobachtung der Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers eine sehr empfindliche Bestimmungsmethode für den Grad der Gasverdünnung sei.

Die Theorie deutet ferner auf eine bemerkenswerte Beziehung zwischen den Koeffizienten k der Wärmeleitfähigkeit und η der inneren Reibung der Gase hin. Diese Beziehung wird durch die Formel

$$k = \varepsilon \eta c_v \qquad (54)$$

ausgedrückt, in der c_v die Wärmekapazität des Gases bei konstantem Volumen, ε einen Zahlenkoeffizienten bedeutet, für den obenerwähnte Autoren verschiedene Werte ableiten. Clausius findet

$$\varepsilon = 1{,}25 \qquad (55)$$

Maxwell fand in seiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand $\varepsilon = 1{,}5$. Später stellte Maxwell eine andere Theorie auf, indem er voraussetzte, dafs sich die Gasmoleküle mit einer Kraft abstofsen, die der fünften Potenz ihrer gegenseitigen Entfernung proportional ist: Boltzmann zeigte, dafs diese Theorie die Zahl

$$\varepsilon = 2{,}5 \qquad (55, a)$$

ergiebt. O. E. Meyer entwickelte für ε einen sehr verwickelten Ausdruck, dessen Berechnung Conrau und Neugebauer ausführten; dieselben fanden

$$\varepsilon = 1{,}6027 \qquad (55, b)$$

Wir werden weiter unten sehen, zu welchem Wert von ε die experimentellen Arbeiten führten. In Bd. I war für den Koeffizienten η die Formel

$$\eta + \tfrac{1}{3} n m L \Omega$$

entwickelt worden; hier ist n die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, m die Masse eines Moleküles, L die mittlere Weglänge und Ω

die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit. Setzen wir diesen Ausdruck in (54) ein, so erhalten wir

$$k = \tfrac{1}{3}\,\varepsilon\, n\, m\, L\, \Omega\, c_v.$$

Wären k und ε genau bekannt, so könnte hieraus die mittlere Weglänge L berechnet werden.

Die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit k der Gase von der Temperatur t wird ebenfalls durch die Formel (54) bestimmt. Für diejenigen Gase, für welche $c_v = Const$, d. h. c_v von t nicht abhängt, müssen wir für k und η die gleiche Abhängigkeit von t haben. Die Theorie von Clausius zeigt, dafs η wachsen mufs proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur oder der Wurzel aus dem Binom $1 + \alpha t$, wo $\alpha = 0{,}003\,66$ ist. Wir müssen also für den Fall $c_v = Const$ haben

$$k = k_0 \sqrt{1 + \alpha t} \quad \ldots \ldots \quad (56)$$

oder wenn man setzt

$$k = k_0 (1 + \beta t) \quad \ldots \ldots \quad (57)$$

so mufs

$$\beta = 0{,}001\,83 \quad \ldots \ldots \quad (58)$$

sein.

Die Theorie von Maxwell führt zu dem ganz anderen Resultat

$$\left.\begin{array}{l} k = k_0 (1 + \alpha t) = \dfrac{k_0}{273}\, T \\ \alpha = 0{,}003\,65 \end{array}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (58,\ a)$$

Sie besagt also, dafs für Gase k proportional der absoluten Temperatur sein müsse.

Die Wärmeleitfähigkeit der Gase mufs in jedem Falle mit der Temperaturzunahme wachsen, und zwar rascher bei den Gasen, für welche c_v mit der Temperatur zunimmt, als für diejenigen Gase, für welche c_v von der Temperatur unabhängig ist. Weiter unten werden wir sehen, wie weit die Resultate experimenteller Untersuchungen mit den Vorhersagungen der Theorie übereinstimmen.

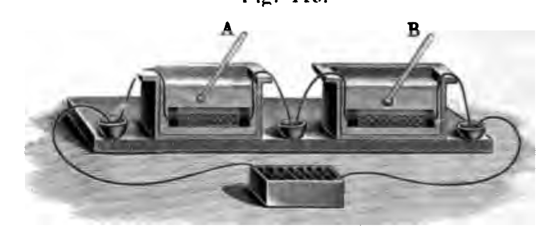
Wir gehen nun zu denjenigen Untersuchungen über, welche im allgemeinen gezeigt haben, dafs Gase sehr schlechte Leiter sind. Eine deutliche Vorstellung darüber gewinnen wir aus folgender vergleichenden Zusammenstellung der Koeffizienten k für gewisse Körper (in C.-G.-S.-Einheiten):

	k		k
Silber	1,000 00	Äther	0,000 40
Quecksilber	0,020 00	Wasserstoff	0,000 40
Glas	0,001 70	Luft	0,000 05
Flanell	0,000 04	Hg-Dämpfe (203°)	0,000 018
Wasser	0,001 30		

Man sieht also, dafs Luft 20 000 mal schlechter leitet als Silber, 400 mal schlechter als Quecksilber und 26 mal schlechter als Wasser. Hieraus erklärt sich die schlechte Leitfähigkeit geschichteter Substanzen, wie z. B. Felle, Stoffe für Bekleidungsgegenstände, Federn und ähnliches.

Dafs die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase verschieden ist, geht aus dem Andrewsschen Versuche hervor: er zeigte, dafs ein Platindraht sich in Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure stärker erwärmt, als wenn er sich in Wasserstoff befindet. Grove änderte diesen Versuch in folgender Weise ab. Der Strom einer und derselben Batterie geht der Reihe nach durch zwei gleiche Platindrähte, die sich in geschlossenen Glascylindern befinden; letztere sind in den Gefäfsen *A* und *B* von Wasser umgeben (Fig. 115). Thermometer geben die

Fig. 115.



Temperaturänderung des Wassers an. In der einen Röhre befindet sich Wasserstoff, in der anderen Kohlensäure, Sauerstoff oder Stickstoff. Es erweist sich, dafs, wenn man die Erwärmung des Wassers, in dem sich die Röhre mit Wasserstoff befindet, mit 1 bezeichnet, die Erwärmung des Wassers, in dem sich die Röhre mit einem der drei anderen Gase befindet, entsprechend 1,90 bis 2,10 und 2,26 ausmachte. Hierbei wurde der Draht im Stickstoff rotglühend, der Draht im Wasserstoff blieb aber dunkel. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dafs der Wasserstoff, vermöge seiner gröfseren Wärmeleitfähigkeit, den Draht schneller abkühlt und ihn nicht glühend werden läfst. Infolgedessen wächst der Widerstand desselben nicht so stark, wie der Widerstand des anderen Drahtes und daher wird in demselben (s. Teil IV) nicht so viel Wärme frei, wie in dem letzteren. Wahrscheinlich ist beim Wasserstoff nicht allein die Wärmeleitfähigkeit, sondern auch die Konvektion gröfser als bei anderen Gasen.

Magnus hat die Wärmeleitfähigkeit der Gase nach zwei Methoden verglichen. Erstens tauchte er eine Glasröhre, welche mit einem der zu vergleichenden Gase gefüllt war, vertikal in Dämpfe siedenden Wassers. Innerhalb der Röhre befand sich das Reservoir des Thermometers, welches dazu diente, die Geschwindigkeit der Wärmeübergabe durch das Gas zu bestimmen. Es zeigte sich, dafs zu einer Erhöhung der Temperatur des Thermometers von 20° auf 80° in Luft — 3,5 Min., in H_2 — 1,0 Min., in CO_2 — 4,25 Min. und in Ammoniak — 3,5 Min.

erforderlich waren. N a r r beobachtete in analoger Weise die Dauer der Abkühlung eines Thermometers in einem Gefäfse, welches mit einem

Fig. 116.



der zu vergleichenden Gase gefüllt war; hierbei ergab sich, dafs Wasserstoff eine 5,5 mal schnellere Abkühlung bewirkt als Luft.

Die zweite Methode von M a g n u s ist aus Fig. 116 ersichtlich, in welcher der Hauptteil seines Apparates dargestellt ist. In das Glas-

gefäfs A führen zwei Röhren, die zur Füllung des Gefäfses mit verschiedenen Gasen dienen. Seitlich ist ein Thermometer eingesetzt, über dessen Reservoir eine Schutzvorrichtung aus Kork oder aus zwei Kupferplättchen in 1 mm Abstand voneinander angebracht ist. Das Gefäfs C ist mit siedendem Wasser gefüllt, in welches ein kontinuierlicher Dampfstrom zur Erhaltung des Siedens geleitet wird. Der ganze Apparat befindet sich in einem grofsen Glasgefäfse, welches von Wasser von 15° umgeben ist. Es erwies sich, dafs das Thermometer nach einiger Zeit den stationären Wärmezustand erreicht, wobei die stärkste Erwärmung im Wasserstoff beobachtet wird. Buff ersetzte das Thermometer durch ein thermoelektrisches Paar; er schlofs aber aus seinen Versuchen auf das Fehlen der Wärmeleitfähigkeit bei Gasen, was unrichtig ist.

Wir wollen nun die gegenwärtig üblichen, genauen Methoden der Bestimmung von k für Gase betrachten. Man hat hauptsächlich drei Methoden zu unterscheiden, die man kurz als die Stefansche oder Kundt-Warburgsche, die Christiansensche und die Schleiermachersche bezeichnen kann. Die erstere wurde besonders von Winkelmann ausgearbeitet.

Die Christiansensche Methode der drei Kupferplatten haben wir bereits früher bei der Wärmeleitung der festen und flüssigen Körper kennen gelernt.

Die Stefansche Methode bestand in folgendem: Der Zwischenraum zwischen zwei Cylindern wurde mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt; der äufsere Cylinder wurde in Wasser von 0° getaucht, der innere diente als Luftthermometer. Die Breite δ des Zwischenraumes zwischen beiden Cylindern betrug 2,346 mm. Vorausgesetzt wurde, dafs die vom Luftthermometer angegebene Temperatur in jedem Moment der Temperatur t des inneren Cylinders gleich sei.

Bedeutet P das Gewicht, c die Wärmekapazität des Materials, aus dem der innere Cylinder angefertigt ist, t die Zeit und s das Mittel aus den Oberflächen der beiden Cylinder, so ist offenbar $ks\frac{t}{\delta}d\tau = -Pc\,dt$, da der äufsere Cylinder sich bei 0° befindet. Hiernach ist

$$t = t_0\, e^{-\alpha\tau}, \qquad \alpha = \frac{sk}{Pc\delta}.$$

Bestimmt man t für verschiedene τ, so kann man den Zahlenwert von α, und dann den absoluten Wert des Koeffizienten k finden. Versuche mit Luft bei 760 mm und bei 428 mm ergaben den gleichen Wert für k. Im Mittel aus allen Beobachtungen erhält man für Luft $k = 0{,}000\,0558$ C.-G.-S. Stefan fand für andere Gase folgende relative Werte:

	k		k
Luft	1,00	CO	0,98
H_2	6,72	C_2H_4	0,75
CH_4	1,37	N_2O	0,66
O_2	1,02	CO_2	0,64

Stefan schrieb den ganzen Wärmeübergang von einem Cylinder zum anderen der Wärmeleitungsfähigkeit des Gases zu, während ein Teil der Wärme zweifellos in Form von strahlender Energie überging. Planck hat nach derselben Methode die Gröfse k für einige Gase bestimmt und fand folgende Werte (für Luft $k = 1$):

	NO	N	NH_3	Leuchtgas
$k =$	0,95	0,993	0,917	2,67

Fast gleichzeitig mit Stefan stellten Kundt und Warburg ihre Untersuchungen an. Ihr Apparat bestand aus einer hohlen Glaskugel (Radius 2,972 cm), in deren Zentrum sich ein Thermometerreservoir befand. Die Kugel konnte mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt werden; ebenso konnte das Gas auch bis zu einem hohen Grade der Verdünnung, durch Erwärmung bis 200°, bei gleichzeitiger Arbeit mit der Quecksilberpumpe gebracht werden. Der vorher erwärmte Apparat wurde in ein Gemisch von Wasser und Eis gesetzt und darauf die Abkühlung des Thermometers, welche infolge von Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung stattfand, beobachtet. Um diese drei Teile voneinander zu trennen, verfuhren Kundt und Warburg folgendermafsen: die Konvektion hängt von dem Druck p des Gases ab, wobei sie mit p abnimmt, während die Wärmeleitungsfähigkeit und die Strahlung von p unabhängig sind. Bei grofsen p erweist es sich, dafs die Abkühlungsgeschwindigkeit v mit p abnimmt; weiterhin zwischen gewissen Grenzen p_1 und p_2 hört aber v auf von p abhängig zu sein. Es ist klar, dafs in diesen Grenzen die Konvektion bereits keine Rolle mehr spielt, dafs also hier nur die Wärmeleitung und die Strahlung wirken. Die Grenzen p_1 und p_2 hängen von der Art des Gases, sowie von den Dimensionen des Apparates ab. Um die Strahlung auszuscheiden, verdünnten sie das Gas bis zu demjenigen sehr hohen Grade, bei welchem der Einflufs der Wärmeleitung aufhörte und die Abkühlungsgeschwindigkeit von dem in der Kugel befindlichen Gase und, was die Hauptsache ist, von den Dimensionen der Kugel unabhängig wurde. Zur Erläuterung geben wir hier einige Zahlen. Die Zahl τ der Sekunden, die zur Abkühlung des Thermometers von 59,3° bis 19,6° erforderlich ist, war folgende:

A. Wasserstoff.

Druck	Apparat I	Apparat II
760 mm	60 Sek.	25 Sek.
154 „	66 „	25 „
8,8 „	68 „	30 „

B. Luft.

Druck	Apparat I	Apparat II
760 mm	171 Sek.	114 Sek.
148 „	234 „	114 „
9,5 „	270 „	116 „
0,5 „	280 „	154 „

C. Höchste erreichbare Verdünnung.

Gas	Apparat I	Apparat II
Wasserstoff	586 Sek.	578 Sek.
Luft	576 „	576 „
Kohlensäure	588 „	578 „

In beide Apparate, welche von verschiedenen Dimensionen waren, wurde ein und dasselbe Thermometer eingeführt. Auf diese Weise liefs sich einerseits erkennen, welcher Bruchteil der Abkühlung durch Strahlung bewirkt wird und andererseits konnte die Abkühlungsgeschwindigkeit festgestellt werden, welche lediglich durch die Wärmeleitung hervorgerufen wurde. Ist diese Abkühlungsgeschwindigkeit und die Wärmekapazität des erkaltenden Körpers bekannt, so läfst sich die Wärmemenge q, welche dieser Körper verlor, und ferner auch der Koeffizient k bestimmen. Kundt und Warburg drückten letzteren als Temperaturfunktion von der Form $k = k_0 (1 + \beta t)$ aus. Grätz leitete aus den Versuchen von Kundt und Warburg folgende Zahlenwerte ab:

Luft $k = 0{,}000\,049\,2$ C.-G.-S.; Wasserstoff $k = 0{,}000\,319\,8$ C.-G.-S.
Kohlensäure $k = 0{,}000\,029\,0$ C.-G.-S.

Winkelmann hat eine sehr grofse Zahl von Untersuchungen in einer langen Reihe von Memoiren veröffentlicht. Indem er seine Methoden vervollkommnete, erhielt er verschiedene Zahlenwerte für k, sowie auch für β. Nach seinen letzten Arbeiten ergab sich:

(1893) $k = 0{,}000\,056\,84$ } Luft (1891) $\beta = 0{,}001\,90$ | (1891) $k = 0{,}000\,382\,9$ } Wasserstoff „ $\beta = 0{,}001\,75$

(1891) $k = 0{,}000\,032\,2$ } Kohlensäure. „ $\beta = 0{,}004\,01$

Auf eine genauere Besprechung der Winkelmannschen Versuche gehen wir hier nicht ein; wir beschränken uns auf eine kurze Übersicht derselben. Seine ersten Beobachtungen stellte er nach der Methode von Stefan an, wobei er sich indes bemühte, den Einflufs der Strahlung auszuschliefsen. Er erreichte dieses, indem er die Dicke δ der Gasschicht, welche sich zwischen zwei Cylindern befand, variierte; es ist klar, dafs die Strahlung von δ nicht abhängt. Diese Versuche ergaben für Luft $k = 0{,}000\,052\,5$ und $\beta = 0{,}002\,77$. Für andere Gase und Dämpfe erhielt er sehr grofse Werte von β, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist:

Gase	β	Dämpfe	β
C_2H_4	0,005 751	H_2O	0,004 388
N_2O	0,004 149	Alkohol	0,006 147
NH_3	0,005 128	Äther	0,007 012
CO_2	0,004 970	CS_2	0,005 717

Neuere Bestimmungen nach der Methode von Kundt und Warburg, sowie nach der Methode von Christiansen (s. oben), ergaben für Luft $\beta = 0{,}002\,08$ und $\beta = 0{,}002\,06$. Um die Gröfse β zu bestimmen, beobachtete Winkelmann zuerst die Abkühlung des Apparates von 18° bis 8°, indem er ihn in ein Gemisch von Wasser und Eis tauchte, darauf aber die Abkühlung von 117° bis 107°, indem er den bis auf 125° erwärmten Apparat in siedendes Wasser brachte. Bei seinen weiteren Arbeiten änderte er mehrfach die Form und das Material des Apparates. Bei seiner letzten Arbeit (1893) benutzte er kugelförmige Metallgefäfse, wobei er die Bestimmungen nach der Stefanschen Methode in etwas abgeänderter Weise ausführte.

Christiansen selbst fand nach seiner Methode für Luft $\beta = 0{,}001\,53$.

Die Methode von Schleiermacher bestand in folgendem: Ein Platindraht, welcher bei den neueren Versuchen durch einen Nickeldraht von 320 mm Länge und 0,4 mm Dicke ersetzt wurde, wird längs der Achse einer Glasröhre aufgespannt; diese Röhre kann mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt und letzteres durch Auspumpen bis zu einem sehr hohen Grade verdünnt werden. Die Röhre wird in Wasser von bekannter Temperatur getaucht. Durch den Draht wird ein elektrischer Strom von bestimmter Stärke i geschickt. Der Widerstand w des Drahtes wurde gemessen und sobald er sich nicht mehr änderte, deutete dieses darauf hin, dafs der stationäre Zustand erreicht war:

wenn w bekannt ist, so ist auch die Temperatur t des Drahtes und die Wärmemenge q bekannt, welche jener in einer Zeiteinheit abgiebt. Wird i in Ampère und w in Ohm ausgedrückt, so ist $q = 0{,}24\ i^2 w$ kl. Kal. Die Konvektion wurde, wie bei der Methode von Kundt und Warburg, durch Erzielung der erforderlichen Verdünnung beseitigt. Der Einflufs der Strahlung wurde ebenfalls nach der Methode von Kundt und Warburg durch Beobachtungen bei äufserster Verdünnung des Gases in der Röhre bestimmt: hierbei wurde die Stromstärke i_0, bei welcher w und folglich auch t den früheren Wert besitzen, bestimmt. Dann überträgt sich $q_0 = 024\ i_0^2 w$ kl. Kal. durch Strahlung, und folglich werden

$$Q = q - q_0 = 0{,}24\ (i^2 - i_0^2)\, w \text{ kl. Kal.}$$

in einer Sekunde von dem Draht an die Wandung der Röhre infolge der Wärmeleitung des Gases abgegeben. Die Formel (49) S. 348, in welcher l die Länge, r_1 der Radius des Drahtquerschnittes, r_2 der Radius des Röhrenquerschnittes, $t_1 - t_2 = t$ ist, ergiebt für die gesuchte Gröfse k:

$$k = \frac{Q}{2\pi l t} \cdot lg \frac{r_2}{r_1} \qquad (59)$$

Schleiermacher fand bei 0°:

	Luft	H_2	CO_2
$k_0 =$	0,000 055 6	0,000 407	0,000 032 5 C.-G.-S.
$\beta =$	0,002 81	0,002 75	0,005 48;

für Quecksilberdämpfe bei 203°:

$$k = 0{,}000\,018\,5 \text{ C.-G.-S.} \qquad \beta = 0{,}0074.$$

Um die Gröfse β für Luft, H_2 und CO_2 zu bestimmen, tauchte Schleiermacher die Röhre zuerst in ein Gemisch von Wasser und Eis und darauf in siedendes Wasser; im letzten Falle bedeutet t in (59) den Überschufs der Temperatur des Drahtes über diejenige der Röhre.

Von Untersuchungen, die nicht der allerletzten Zeit angehören, erwähnen wir noch die folgenden:

Grätz (1881) benutzte die Methode von Kundt und Warburg, indem er die Abkühlung des Apparates bei über 0° und über 100° beobachtete. Er findet:

	Luft	H_2	CO_2
$k =$	0,000 048 4	0,000 319	0,000 030 9
$\beta =$	0,001 83	0,001 6	0,002 2.

Eichhorn (1890) findet nach der Winkelmannschen Methode und unter der Annahme, dafs für Luft und Wasserstoff die Gröfse β die gleiche sei:

Luft und Wasserstoff	CO_2	C_2H_4
$\beta = 0{,}001\,99$	0,003 67	0,004 45.

Hoefker (1894) bestimmte k für die Dämpfe verschiedener organischer Verbindungen, wobei er für Luft $k = 1$ setzte.

Egon Müller (1896) hat die Methoden von Kundt und Warburg (auch Grätz) und von Winkelmann einer experimentellen und kritischen Betrachtung unterworfen und auf die diesen Methoden anhaftenden Mängel hingewiesen. Nach der ersteren Methode fand er für Luft (C.-G.-S.-Einheiten)

$$k = 0{,}000\,056.$$

Wir haben nun noch eine Reihe von Arbeiten aus der letzten Zeit zu besprechen. Ein Hauptzweck dieser Arbeiten bestand in einer Prüfung der beiden durch die Formeln (54) und (56) bis (58) ausgedrückten Gesetze. Die erste dieser Formeln lautete

$$k = \varepsilon \eta c_v \quad \ldots \ldots \ldots \quad (60)$$

Wie wir sahen, führten theoretische Betrachtungen zu folgenden Werten von ε:

Clausius . . . . $\varepsilon = 1{,}25$
Maxwell-Boltzmann . . . . . $\varepsilon = 2{,}5$
O. E. Meyer . . . . $\varepsilon = 1{,}6027$.

Durch Egon Müller (1901), Mehlis (1902) und Schwarze (1902 bis 1903) ist die Gröfse ε für Luft, Argon und Helium bestimmt worden.

Egon Müller hat darauf hingewiesen, dafs die Formel (60) nur angenähert richtig sein kann, da bei ihrer Entwicklung das Maxwellsche Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung (Bd. I) zu Grunde gelegt wird; dies Gesetz kann aber nicht mehr gelten, wenn in dem Gase Reibung oder Wärmeleitung stattfindet. Nach der Kundt-Warburgschen Methode untersuchte Egon Müller die Wärmeleitung der Luft bei 0° und 100° (s. weiter unten). Für ε erhielt er die Werte

0° . . . . $\varepsilon = 1{,}94$
100° . . . . $\varepsilon = 1{,}82$,

also am nächsten dem theoretischen Werte von O. E. Meyer. Der Unterschied zwischen jenem theoretischen und dem experimentell gefundenen Werte läfst sich durch Beobachtungsfehler nicht erklären.

Mehlis (1902) untersuchte nach der Winkelmannschen Methode Argon und fand für dasselbe bei 0° den Wert $k = 0{,}000\,038$. Nun haben Schultze (1901) für Argon $\eta = 0{,}000\,2104$ und Dittenberger (1897) $c_p = 0{,}1233$ gefunden. Da für Argon $c_p : c_v = 1{,}667$ ist, so wird

$$\varepsilon = 2{,}442$$

erhalten.

Gleichzeitig mit Mehlis hat Schwarze Luft, Argon und Helium untersucht, und zwar nach der Methode von Schleiermacher. Für Luft fand er $k = 0{,}000\,056\,9$; für Argon $k = 0{,}000\,038\,94$ und hieraus, wie oben

$$\varepsilon = 2{,}501.$$

Diese Übereinstimmung zwischen den von Mehlis und von Schwarze für Argon nach zwei total verschiedenen Methoden erhaltenen Werten ist von grofser Wichtigkeit. Noch merkwürdiger ist es aber, dafs Schwarze für Helium bei 0^0

$$k = 0{,}000\,338\,6$$
$$\varepsilon = 2{,}49$$

gefunden hat. Für Argon und Helium finden sich somit gleiche Werte von ε, und zwar solche, die sich mit der Maxwell-Boltzmannschen Theorie in vollster Übereinstimmung befinden.

Es scheint also, dafs für einatomige Gase $\varepsilon = 2{,}5$ ist; dem entspricht auch, dafs Wüllner aus Beobachtungen über den ebenfalls einatomigen Quecksilberdampf $\varepsilon = 3{,}15$ berechnet, während er für andere, nicht einatomige Gase Werte findet, die den O. E. Meyerschen (1,6027) nahe liegen.

Das zweite der oben erwähnten Gesetze bezieht sich auf die Abhängigkeit der Wärmeleitung k von der Temperatur t. Nach der Theorie von Clausius sollte

$$k = k_0 \sqrt{1 + \alpha t} = \frac{k_0}{\sqrt{273}} T^{\frac{1}{2}} = k_0 (1 + \beta t) \quad . \quad . \quad . \quad (61)$$

$$\beta = 0.001\,83 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

sein, während die Maxwellsche

$$k = k_0 (1 + \alpha t) = \frac{k_0}{273} T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63)$$

$$\beta = \alpha = 0{,}003\,66 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

ergiebt. Wir haben oben bereits die Werte von β angegeben, welche von verschiedenen Forschern gefunden waren. Für Luft fanden:

	β
Winkelmann (1891)	0,001 90
Christiansen	0,001 53
Schleiermacher	0,002 81
Grätz	0,001 83
Eichhorn	0,001 99

Die meisten dieser Werte nähern sich dem theoretischen $\beta = 0{,}001\,83$. Dasselbe gilt von β für Quecksilberdampf (Schleiermacher) und Wasserstoff (Grätz, Winkelmann und Eichhorn) wie oben angeführt war. Für andere Gase waren viel gröfsere Werte von β gefunden worden, die eher zu Gunsten der Maxwellschen Theorie sprachen.

Neuere Untersuchungen haben auch in Bezug auf das zweite Gesetz zu wichtigen Resultaten geführt.

Eckerlein (1900) hat nach der Winkelmannschen Methode k und β für tiefe Temperaturen (zwischen 0° und — 150°) bestimmt. Die Resultate seiner Beobachtungen sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	k					β
	0°	— 50°	— 59°	— 73°	— 150°	
t	0,000 046 77	—	0,000 036 78	—	0,000 021 46	0,003 62
sserstoff .	0,000 318 6	—	0,000 239 3	—	0,000 117 5	0,004 22
lensäure	0,000 034 34	0,000 028 24	—	0,000 025 46	—	0,003 52

Bei diesen tiefen Temperaturen folgen also die drei untersuchten Gase dem Maxwellschen und nicht dem Clausiusschen Gesetze. Bei höheren Temperaturen scheinen aber beide Gesetze zu versagen.

Compan (1901) fand für Luft $\beta = 0{,}001\,30$.

Egon Müller (1901) giebt den Wert

$$\beta = 0{,}001\,96$$

an. Er findet, dafs für Luft k proportional der 0,57 sten Potenz der absoluten Temperatur wächst.

Nach der Formel (60) sollten k und η in gleicher Weise von t abhängen, falls c_v als konstant angenommen werden kann. In Band I war die Abhängigkeit der Gröfse η von t besprochen worden. Das dort Gesagte kann zur Aufklärung der soeben angegebenen Resultate dienen. Nach Egon Müller wächst k etwas langsamer mit der Temperatur als η.

Hahn (1903) hat gezeigt, dafs Röntgenstrahlen (Bd. IV) keinen Einflufs haben auf die Wärmeleitung der Luft.

Die Wärmeleitung von Gasgemischen ist theoretisch und experimentell von Frl. Wassiljewa (1904) untersucht worden. Sie zeigte theoretisch, dafs die Gröfse k für das Gemisch sich nicht nach der Mischungsregel aus den Gröfsen k_1 und k_2 berechnen läfst. Sind p_1 und p_2 die Partialdrucke der beiden Gase, so ist

$$k = \frac{p_1 k_1}{p_1 + A p_2} + \frac{p_2 k_2}{p_2 + B p_1} \quad \dots \quad (64, a)$$

Hier sind A und B zwei nur von der Art beider Gase, nicht aber von dem Mischungsverhältnis abhängige Konstante. Nach der Theorie ist

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\sigma}{s_1}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \\ B &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\sigma}{s_2}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}} \end{aligned} \right\} \quad \dots \quad (64, b)$$

Hier sind m_1 und m_2 die Massen je eines Moleküls der beiden Gase; s_1 und s_2 die mittleren Durchmesser der Moleküle und $\sigma = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$. Für die Mischung von Sauerstoff (m_1) und Wasserstoff ($m_2 = \frac{1}{16} m_1$) berechnet Frl. Wassiljewa unter Zuhülfenahme der Reibungskoeffizienten dieser Gase die Werte $A = 0{,}999$ und $B = 2{,}211$. Hieraus folgt, dafs k für die Mischung kleiner sein mufs als der nach der Mischungsregel ($A = B = 1$) berechnete Wert $\bar{k}$. Dieses Resultat wurde durch die experimentellen Messungen (nach der Winkelmannschen Methode) an elf Mischungen von Sauerstoff und Wasserstoff und an den reinen Gasen vollständig bestätigt. Doch ergaben die Versuche für k Werte, die noch kleiner waren als die nach den Formeln (64, a) und (64, b) berechneten. Die Formel (64, a) war mit den Beobachtungen im Einklang, wenn $A = 1{,}379$ und $B = 3{,}064$ angenommen, d. h. die berechneten Zahlen mit 1,38 multipliziert wurden. Frl. Wassiljewa zeigte, wie sich diese Abweichung theoretisch erklären läfst.

§ 9. Über den Temperatursprung an der gemeinsamen Oberfläche zweier Körper. Es ist eine interessante und theoretisch wichtige Frage, ob an der Grenze zweier Körper die Temperatur eine in Richtung der Normale zur Grenzoberfläche stetige Funktion ist, oder ob an dieser Fläche ein plötzlicher Temperatursprung stattfinden kann.

Poisson nimmt die Möglichkeit einer Unstetigkeit an und vervollständigt die Formel (18. a) S. 334, indem er sie in der Form

$$k_1 \frac{d t_1}{d x} = k_2 \frac{d t_2}{d x} = q (\bar{t}_1 - \bar{t}_2) \quad \dots \quad (65)$$

wo $\bar{t}_1$ und $\bar{t}_2$ die Oberflächenwerte von t_1 und t_2, q eine Konstante bedeuten. Setzt man

$$\frac{k_1}{q} = \gamma \quad \dots \quad (66)$$

so ist γ, wie man sofort sieht, eine lineare Gröfse; man könnte sie den Koeffizienten des Temperatursprunges nennen. Findet kein solcher

Sprung statt, d. h. ist $\bar{t}_1 = \bar{t}_2$, so haben wir $q = \infty$, $\gamma = 0$. Jedenfalls kann ein Sprung nur dann existieren, wenn senkrecht zur Fläche ein Wärmestrom vorhanden ist, da bei Abwesenheit eines solchen Stromes die Temperatur beider Körper die gleiche ist, wodurch die Möglichkeit eines Sprunges eben ausgeschlossen wird.

Es sind verschiedene Versuche gemacht worden, die Existenz eines Temperatursprunges zwischen festen oder flüssigen Körpern nachzuweisen. Depretz (1871) untersuchte mit Hülfe einer Reihe horizontaler Thermometer die Wärmeverteilung in einer von oben erwärmten Säule, die aus Wasser und Nitroglycerin bestand. Er fand an der Grenzfläche einen Temperatursprung von 2° bis 3°; an der Grenze von Kupfer und Zinn einen ebensolchen von 1,47°. G. Wiedemann (1885) untersuchte eine Reihe von Metallkombinationen und fand, dafs an der Berührungsfläche zweier Metalle kein Temperatursprung vorhanden ist, wenn die Berührung der Metalle eine innige ist. Zu dem gleichen Resultate gelangte Ångström (1861).

Auf S. 368 sahen wir, das zwischen der Temperatur der Oberfläche eines festen Körpers und derjenigen eines Wasserstrahles, der diese Oberfläche bespült, ein bedeutender Unterschied vorhanden sein kann; derselbe erklärt sich aber vollständig durch die Anwesenheit einer stagnierenden Flüssigkeitsschicht, die an der Oberfläche des festen Körpers haftet.

Auf das Vorhandensein eines wirklichen Temperatursprunges schliefst Rogowsky (1903) aus seinen Versuchen. Er spannte längs der Achse einer Röhre einen Draht, der durch einen elektrischen Strom erwärmt wurde, während durch die Röhre ein Wasserstrom flofs. Er fand, dafs die Temperatur des Drahtes und die des Wassers sich um 24° unterscheiden konnten. Er meint, dafs dieser Unterschied nicht durch eine dem Draht anhaftende Wasserschicht erklärt werden könne.

Ein wirklicher Temperatursprung findet statt an der Oberfläche eines festen Körpers, der von einem sehr verdünnten Gase umgeben ist, falls zwischen dem Körper und dem Gas ein Wärmeaustausch stattfindet. Die Entstehung jenes Sprunges ist folgende: ist z. B. der Körper wärmer als das Gas, so haben die von der Oberfläche des Körpers abprallenden Moleküle höchstens die Temperatur des Körpers, während die aus dem Innern des Gases zu dem Körper hin sich bewegenden Moleküle eine niedrigere Temperatur besitzen. Die Temperatur der Grenzschicht des Gases ist also niedriger als die der Oberfläche des Körpers. Es mögen sich k und t auf den festen Körper beziehen; n sei die Richtung der Normale zur Oberfläche, Θ der Temperatursprung; (65) und (66) ergeben

$$\gamma \frac{dt}{dn} = \Theta.$$

Es ist also γ gleich der Dicke (dn) einer solchen Oberflächenschicht des festen Körpers, innerhalb welcher das Temperaturgefälle (dt) gleich dem Temperatursprung Θ ist.

Smoluchowski (1898) und Gehrcke (1900) haben die Gröfse γ experimentell bestimmt. Setzen wir

$$\gamma = cL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

wo L die mittlere Weglänge der Gasmoleküle (Bd. I) bedeutet. Smoluchowski fand:

$$\text{für Luft} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \gamma = 1{,}70\,L = 0{,}000\,017\,1\,\text{cm} \cdot \frac{760}{p}$$

$$\text{für Wasserstoff} \quad . \quad . \quad \gamma = 6{,}96\,L = 0{,}000\,129\,\text{cm} \cdot \frac{760}{p}.$$

Hier bedeutet p den Druck des Gases in Millimetern Quecksilber. Ähnliche Werte findet Gehrcke, nämlich

$$\text{für Luft} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \gamma = 1{,}83\,L$$
$$\text{für Wasserstoff} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \gamma = 7{,}70\,L.$$

Smoluchowski hat das Problem des Temperatursprunges auf Grund der kinetischen Gastheorie theoretisch behandelt und folgendes Resultat erhalten. Es sei β derjenige Bruchteil der die Oberfläche des festen Körpers treffenden Moleküle, welche von dieser Oberfläche „absorbiert“ und dann mit der Geschwindigkeit, welche der Temperatur des Körpers entspricht, gleichmäfsig nach allen Seiten zerstreut werden; der übrige Teil $1 - \beta$ wird regelmäfsig und ohne Änderung der Geschwindigkeit reflektiert. Die Theorie von Clausius (Bd. I) ergiebt

$$\gamma = \left\{ 0{,}70 + \frac{4\beta}{3(1-\beta)} \right\} L;$$

nach der Theorie von Maxwell wird

$$\gamma = \frac{15}{4\pi} \left\{ 1 + \frac{2\beta}{1-\beta} \right\} L$$

erhalten. Smoluchowski hat gezeigt, dafs sich auch aus älteren Beobachtungen von Winkelmann, Kundt und Warburg, Brush und Schleiermacher das Vorhandensein eines Temperatursprunges nachweisen läfst.

Litteratur.

Theorie der Wärmeleitung.

Zu § 2 und 3.

Fourier: Théorie analytique de la Chaleur. Paris 1822. (Deutsche Übersetzung von Weinstein 1884.) Mém. de l'Acad. des sciences **4** und **5**, 1812.
Poisson: Théorie mathématique de la chaleur. Paris 1835.
Riemann: Partielle Differentialgleichungen. Braunschweig 1869, S. 114 bis 184.
Kirchhoff: Vorlesungen über die Theorie der Wärme. Leipzig 1894, S. 1 bis 51.
Lamé: Leçons sur la théorie analytique de la chaleur. Paris 1861.
Dronke: Einleitung in die analytische Theorie der Wärmeverbreitung. Leipzig 1882.
Poincaré: Théorie analytique de la propagation de la chaleur. Paris 1895.
Helmholtz: Vorlesungen über Theorie der Wärme. Leipzig 1903, S. 23 bis 147.
Riemann-Weber: Partielle Differentialgleichungen II. Braunschweig 1901, S. 77 bis 149.
H. F. Weber: W. A. **10**, 103, 1880.
Puschl: Wien. Ber. **103**, 809, 989, 1894.
Wiedeburg: D. A. **1**, 784, 1900.
Quetelet: Mém. de l'Acad. de Bruxelles **10**, 1837; **13**, 1841.

Wärmeleitung fester Körper.

Zu § 4.

Popow: Journ. d. phys.-chem. Ges. (russ.) **26**, 331, 1894.
Fourier: Ann. chim. et phys. (2) **37**, 291, 1828; Pogg. Ann. **13**, 327, 1828.
Péclet: Ann. chim. et phys. (3) **2**, 107, 1841; Pogg. Ann. **55**, 167, 1842.
Calvert and Johnson: Phil. Trans. **148**, 349, 1858; **149**, 1859; Proc. R. Soc. London **9**, 169, 1859; Phil. Mag. (4) **16**, 381, 1858; Compt. rend. **47**, 1069, 1858.
Ingenhouss (oder Ingen-Hausz): Gren. Journ. d. Physik 1; Journ. de phys. **34**, 68, 380, 1789.
Hesehus: Iswestija d. Technol. Instit. 1891 und 1892, p. 413 (russ.).
Petruschewski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 154, 1882.
Biot: Traité de physique **4**, 669. Paris 1816.
Depretz: Ann. chim. et phys. (2) **19**, 99, 1821; **36**, 1827; Pogg. Ann. **12**, 281, 1828; **46**, 340, 484, 1839; Compt. rend. **35**, 540, 1842.
Helmersen: Pogg. Ann. **88**, 461, 1853.
Langberg: Pogg. Ann. **66**, 1, 1845.
Poisson: Théorie mathématique de la chaleur. Paris 1835, § 125, p. 254.
G. Wiedemann und Franz: Pogg. Ann. **89**, 497, 1853; Lieb. Ann. **88**, 191, 1853; Ann. chim. et phys. (3) **41**, 107, 1854; Phil. Mag. (4) **7**, 33, 1854.
G. Wiedemann: Pogg. Ann. **95**, 338, 1855; **108**, 393, 1859; Ann. chim. et phys. (3) **58**, 126, 1860; Phil. Mag. (4) **19**, 243, 1860.
Guillaud: Ann. chim. et phys. (3) **48**, 1856.
Ettingshausen und Nernst: W. A. **33**, 487, 1888; Wien. Ber. **96**, II, 787, 1887.
F. Kohlrausch: W. A. **33**, 678, 1888; Phil. Mag. (5) **25**, 448, 1888.

Voigt: W. A. **64**, 95, 1898; Gött. Nachr. 1897, Heft 2.
F. A. Schulze: D. A. **9**, 555, 1902.
Focke: W. A. **67**, 132, 1899.

Zu § 5.

Dulong: Ann. chim. et phys. (2) **8**, 113, 255, 1818.
Forbes: Edinb. Trans. **23**, 133, 1862; **24**, 73, 1867; Proc. Edinb. Soc. **8**, 62, 1872—1875.
Tait: Trans. Roy. Soc. Edinb. 1880, p. 717; Phil. Mag. (5) **12**, 147, 1881.
Mitchell: Trans. Roy. Soc. Ebinb. 1887, p. 535; 1890, p. 947; Proc. Edinb. Soc. **17**, 300, 1889—1890.
Berget: Journ. de physique (2) **7**, 503, 1888; **9**, 135, 1890; Compt. rend. **106**, 287, 1888.
F. Neumann: Ann. chim. et phys. (3) **66**, 183, 1862; Phil. Mag. (4) **25**, 63. 1863.
H. F. Weber: Berl. Ber. 1880, p. 457.
J. A. Ångström: Pogg. Ann. **114**, 513, 1861; **118**, 423, 1863; **123**, 628, 1864; Phil. Mag. (4) **25**, 130, 1863; **26**, 161, 1864; Oefvers. af K. Akad. Förhandl. Stockholm **19**, 21, 1862; Ann. chim. et phys. (3) **67**, 379, 1863.
Dumas: Pogg. Ann. **129**, 272, 393, 1866.
H. Weber: Pogg. Ann. **146**, 257, 1872; Phil. Mag. (4) **44**, 481, 1872.
F. Kohlrausch: Berl. Ber. 1899, S. 711; D. A. **1**, 145, 1900.
Jäger und Diesselhorst: Berl. Ber. 1899, S. 719; Wiss. Abhandlungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt **3**, 269 bis 424, 1900.
Kirchhoff und Hansemann: W. A. **9**, 1, 1880; **13**, 406, 1881.
F. A. Schulze: W. A. **66**, 207, 1898.
Grüneisen: D. A. **3**, 43, 1900.
Schaufelberger: D. A. **7**, 589, 1902.
Van Aubel et Paillot: Journ. de phys. (3) **4**, 522, 1895.
Straneo: Redic. R. Acc. dei Lincei (5) **7**, 1. Sem., 197, 310, 1898.
L. Lorenz: W. A. **13**, 422, 1881.
Gray: Proc. R. Soc. **56**, 199, 1895.
E. Hall: Proc. Amer. Acad. **31**, 271, 1896.
Beglinger: Dissertation. Zürich 1896.
Cellier: Dissertation. Zürich 1896.
R. Lenz: Einfluſs der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit der Metalle. St. Petersburg 1869.
Osmond: Phys. Rev. **2**, 218.
Chwolson: Mém. de l'Acad. de St. Petersburg **37**, 12; Exners Repert. **27**, 1, 1891.
H. F. Weber: Berl. Ber. 1880, S. 459.
Giebe: Verh. d. phys. Ges. **5**, 60, 1903; Diss. Berlin 1903.
Rietzsch: D. A. **3**, 403, 1900.
Holborn und Wien: Zeitschr. für Deutsche Ingenieure **40**, 45, 1896.

Schlechte Wärmeleiter.

Herschel and Lebour: Rep. Brit. Ass. 1874 (2); 1877 (2); 1878, p. 133; 1879, p. 158.
Tyndall: Phil. Mag. (4) **5**, 1853; **6**, 121, 1853.
C. Lang: Wärmeleitung einiger Baumaterialien 1874.
Andrews: Proc. R. Soc. **40**, 544, 1881.
Hopkins: Phil. Trans. 1857, p. 805.
Less: Pogg. Ann., Ergbd. **8**, 517, 1878.

Lees: Phil. Trans. **183** A, 481, 1892; Proc. R. Soc. **50**, 421.
Less and Chorlton: Phil. Mag. (5) **41**, 495, 1896.
Christiansen: W. A. **14**, 23, 1881.
Oddone: Rendic. R. Ac. dei Lincei (5) **6**, 1 sem., 286, 1897.
Grassi: Atti Ist. Napoli (4) **5**, 1892.
Lodge: Phil. Mag. (5) **5**, 110, 1878.
Helmersen: Pogg. Ann. **88**, 461, 1853.
Littrow: Wien. Ber. **71**, II, 1875.
Smith and Knott: Proc. Edinb. Soc. **8**, 123, 1874 bis 1875.
F. Neumann: Ann. chim. et phys. (3) **64**, 66, 1862.
Stefan, Wien. Ber. **74**, II, 438, 1876.
R. Weber: Züricher Vierteljahrsschrift **23**, 209, 1878.
Yamagawa: J. of the Ac. of Sc. Univ. of Japan **2**, 263, 1888.
Stadler: Bestimmung des absoluten Wärmeleitungsvermögens. Dissertation. Bern 1879.
H. Meyer: W. A. **34**, 596, 1888.
Hecht: D. A. **14**, 1008, 1904; Diss. Königsberg 1903.
Lord Kelvin and J. Murray: Proc. Roy. Soc. **58**, 162, 1895.
Paalhorn: Dissertation. Jena 1894.
Venske: Gött. Nachr. 1891, S. 121.
Focke: W. A. **67**, 132, 1899.
Winkelmann: W. A. **67**, 160, 794, 1899.
Georgijeffski: Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 609, 1903.
Hjelström: Öfvers. K. V. Akad. Foerh. 1889, Nr. 10, p. 668; Phil. Mag. (5) **31**, 148, 1891; J. de phys. (2) **10**, 142, 1891.
Jansson: Öfvers. K. V. Akad. Foerh. **58**, 207, 1901.
Lees (Mischungen): Proc. R. Soc. **62**, 286, 1898.
Murano (Steine): Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **7**, II, 61, 83, 1898.

Zu § 6.

Duhamel: J. de l'écol. Polytechn. **13**, 356, 1832; **19**, 155, 1848; Compt. rend. **25**, 842, 1842; **27**, 129, 1848.
Stokes: Cambr. and Dublin Math. Journ. (2) **6**, 215, 1851.
Lamé: Leçons sur la Théorie anal. de la chaleur. Paris 1861.
Sénarmont: Ann. chim. et phys. (3) **21**, 457, 1847; **22**, 179, 1848; **23**, 257, 1848; Compt. rend. **25**, 459, 707, 1847; Pogg. Ann. **73**, 191, 1848; **74**, 190, 1848; **75**, 50. 482, 1848; **76**, 119, 1849; **80**, 175, 1850.
A. M. Mayer: Phil. Mag. (4) **44**, 1872; Sill. Journ. 1872.
Röntgen: Pogg. Ann. **151**, 603, 1874; **152**, 367, 1874.
V. v. Lang: Wien. Ber. **53**, II, 1866; Pogg. Ann. **135**, 29, 1868.
Jannetaz: Ann. chim. et phys. (4) **29**, 1873; Compt. rend. **95**, 996, 1882; **114**, 1352, 1892.
Tyndall: Athenaeum 1855, p. 1157.
Pape: W. A. **1**, 126, 1877.
Tuchschmid: Beibl. **8**, 490, 1884.
Lees: Phil. Trans. **183** A, 481, 1892.
Lownds: Phil. Mag. (6) **5**, 152, 1903.
Perrot: Compt. rend. **136**, 1246, 1903.
W. Voigt: W. A. **60**, 350, 1897; **64**, 94, 1898; J. d. phys. (3) **7**, 85, 1898.
De la Rive et Decandolle: Pogg. Ann. **14**, 590, 1828; Ann. chim. et phys. (2) **40**, 1829.
Tyndall: Phil. Mag. (4) **5** u. **6**, 1823; Ann. chim. et phys. (3) **39**, 348, 1853.
Knoblauch: Pogg. Ann. **105**, 623, 1858.

Less: Pogg. Ann., Ergbd. **8**, 517, 1878.
Greifs: Pogg. Ann. **139**, 174, 1870.
W. **Louguinine**: Arch. Sc. phys. (4) **1**, 9, 1896.

Zu § 7.

Wärmeleitung der Flüssigkeiten.

Rumford: Essays **2**, 199; J. de phys. de Delametherie **4**; J. of Nicholson **14**, 1806.
Th. Thomson: J. of Nicholson **1**, 81, 1802.
Nicholson: J. of Nicholson **5**, 197.
Murray: System of Chemistry 3 edit. **1**, 305; J. of Nicholson **1**, 1802.
Despretz: Ann. chim. et phys. **61**, 206, 1839; Pogg. Ann. **46**, 340, 1839; **142**, 618, 1868; Compt. rend. **7**, 933, 1838.
Paalzow: Pogg. Ann. **134**, 618, 1868.
Bottomley: Phil. Trans. Roy. Soc. 1881, II, p. 537; Proc. Roy. Soc. **28**, 462, 1879; **31**, 300, 1881.
Chree: Phil. Mag. (3) **24**, 1, 1887; Proc. R. Soc. **42**, 300, 1887; **43**, 30, 1888.
Ångström: Pogg. Ann. **123**, 638, 1864.
Lundquist: Upsala Universitaets Arsskrift 1869, p. 1.
Berget: J. d. phys. (2) **7**, 2, 1888; Compt. rend. **105**, 225, 1887; **106**, 1152, 1888; **107**, 171, 1888.
Wachsmuth: W. A. **48**, 158, 1893; Dissertation. Leipzig 1892.
Guthrie: Phil. Trans. **159**, 637, 1869; Phil. Mag. (4) **35**, 283, 1868; **37**, 468, 1869.
H. F. **Weber**: W. A. **10**, 103, 304, 472, 1880; Berl. Ber. 1885, p. 809; Carls Repert. **16**, 389, 1880; Exners Repert. **22**, 116, 1886; W. A. **48**, 173, 1893.
v. **Aubel**: Zeitschr. f. phys. Chemie **28**, 336, 1899.
Wachsmuth: Phys. Zeitschr. **3**, 79, 1901.
Milner und Chatlock: Phil. Mag. (5) **48**, 46, 1899.
R. **Weber**: D. A. **11**, 1047, 1903.
Lorberg: W. A. **14**, 291, 1881.
De Heen: Bull. Ac. Belg. (3) **18**, 192, 1889.
Christiansen: W. A. **14**, 23, 1881.
Winkelmann: W. A. **29**, 68, 1886.
Stankewitsch: Wärmeleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten. Warschau 1891 (russ.).
Henneberg: W. A. **36**, 146, 1889.
G. **Jäger**: Wien. Ber. **99**, 245, 1890.
Barus: Phil. Mag. (5) **33**, 431, 1892.
Winkelmann: Pogg. Ann. **153**, 481, 1874; W. A. **10**, 668, 1880. Polemik: H. F. **Weber**: W. A. **11**, 345, 1880; **Oberbeck**: W. A. **7**, 271, 1879; **11**, 139, 1880.
Beetz: W. A. **8**, 435, 1879.
Grätz: W. A. **18**, 79, 1883; **25**, 337, 1885.
Sluginow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23**, 456, 1891.
Th. Th. **Petruschewski**: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **6**, 56, 1874.
Jäger: Wien. Ber. **102**, 253, 483, 1893.

Zu § 8.

Wärmeleitung der Gase.

Maxwell: Phil. Mag. (4) **20**, 31, 1860; **35**, 214, 1868.
Clausius: Pogg. Ann. **115**, 1, 1862.

Boltzmann: Wien. Ber. **66**, II, 330, 1872; **72**, II, 458, 1875; **94**, I, 891, 1887; Vorlesungen über Gastheorie **1**, 87, 1896.
Stefan (Theorie): Wien. Ber. **47**, II, 81, 1863; **72**, II, 74, 1875.
v. Lang: Pogg. Ann. **145**, 290, 1872; **148**, 157, 1873; Wien. Ber. **64**, II, 485, 1871; **65**, II, 415, 1872.
O. E. Meyer: Kinetische Theorie der Gase, 1. Aufl. (1877), S. 331; 2. Aufl. (1899) I, S. 278; II, S. 122.
Burbury: Phil. Mag. (5) **30**, 298, 1890.
Crookes: Nature (engl.) **23**, 234.
Bottomley: Trans. R. Soc. **178**, 447, 1887.
Andrews: Proc. Roy. Irish Academy **1**, 465, 1840.
Grove: Phil. Mag. (3) **27**, 445, 1845; Pogg. Ann. **71**, 194, 1847; **78**, 366, 1849.
Magnus: Pogg. Ann. **112**, 160, 351, 497, 1860; Phil. Mag. (4) **22**, 1, 1861.
Narr: Pogg. Ann. **142**, 143, 1871.
Buff: Pogg. Ann. **158**, 177, 1876; J. d. phys. **5**, 357, 1876.
Stefan (Experimente): Wien. Ber. **65**, II, 45, 1872; **72**, II, 69, 1875; **74**, II, 438, 1876; Carls Repertor. **8**, 64, 1872; **13**, 290, 1877.
Planck: Wien. Ber. **72**, II, 269, 1875.
Kundt und Warburg: Pogg. Ann. **156**, 177, 1875; Berl. Ber. 1875, 160.
Grätz: W. A. **14**, 232, 511, 1881.
Winkelmann: Pogg. Ann. **156**, 497, 1875; **157**, 497, 1875; **159**, 177, 1876; W. A. **1**, 63, 1877; **19**, 649, 1883; **29**, 68, 1886; **44**, 177, 429, 1891; **48**, 180, 1893.
Christiansen: W. A. **14**, 23, 1881; **19**, 282, 1883.
Schleiermacher: W. A. **34**, 623, 1888; **36**, 346, 1889.
Eichhorn: W. A. **40**, 697, 1890.
Höfker: Diss. Jena 1892; Beibl. **18**, 742, 1894.
Smoluchowski: W. A. **64**, 101, 1898.
Kutta: W. A. **54**, 104, 1895; Diss. München 1894.
Egon Müller: W. A. **60**, 82, 1897; Diss. München 1898; Phys. Zeitschr. **2**, 161, 1900; Habilitationsschrift. Erlangen 1901.
Eckerlein: D. A. **3**, 120, 1900; Progr. Gymn. St. Stephan in Augsburg 1902; Diss. München 1900.
Koch: W. A. **19**, 857, 1883.
Compan: Compt. rend. **133**, 813, 1202, 1901.
Mehlis: Diss. Halle 1902.
Schwarze: Phys. Zeitschr. **3**, 264, 1902; **4**, 229, 1903; D. A. **11**, 303, 1903.
Hahn: D. A. **12**, 442, 1903.
Conrau und Neugebauer: s. O. E. Meyer: Kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., Zusätze, S. 128. Breslau 1899.
Frl. Wassiljewa: Phys. Zeitschr. **5**, 737, 1904.

Zu § 9.

Despretz: Pogg. Ann. **142**, 626, 1871.
G. Wiedemann: Pogg. Ann. **95**, 337, 1855.
Ångström: Nova Acta Soc. Upsal. (3) **3**, 51, 1861.
v. Smoluchowski: W. A. **64**, 101, 1898; Wien. Ber. **107**, 304, 1898; **108**, 5, 1899; Phil. Mag. (5) **46**, 192, 1898; Öster. Chem.-Ztg. **2**, 385, 1899; Chem. Centralbl. **2**, 353, 1899.
Gehrcke: D. A. **2**, 102, 1900.

Rogowsky: Compt. rend. **137**, 1244. 1903; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 105, 175. 326. 604. 1903.
Brush: Phil. Mag. **45**. 31. 1898.
Poisson zitiert nach **Smoluchowski**: W. A. **64**. 102. 1898.

Achtes Kapitel.

Grundlagen der Thermodynamik.

§ 1. **Einleitung.** Die Thermodynamik umfaſst ein weites Gebiet der Physik. Ihr spezieller Charakter, die mannigfaltige Anwendbarkeit und die weltumfassende Bedeutung ihrer Hauptsätze und Grundgedanken, machen dies Gebiet zu einem der wichtigsten und interessantesten Teile der Physik. Die Thermodynamik stützt sich nicht auf Hypothesen; vielmehr ist sie auf absolut sicheren, wenn auch empirisch gewonnenen Grundlagen aufgebaut und sie bildet somit das einzige Gebiet der theoretischen Physik, auf dem keine wesentliche Änderung der erhaltenen Resultate zu erwarten ist, wie sich auch diese Wissenschaft selbst weiter entwickeln mag. In den Sätzen, von denen sie ausgeht, sind die Grundeigenschaften der uns umgebenden Erscheinungswelt ausgedrückt, die leitenden Prinzipien alles dessen, was im Weltall, soweit es unserer Forschung zugänglich ist, vor sich geht, die Lebenserscheinungen nicht ausgeschlossen, die, wenn sie auch auſserdem noch anderen, uns bisher unbekannten Gesetzen folgen, dennoch unzweifelhaft stets den Gesetzen der Thermodynamik unterworfen sind. Indem sie uns den Weg zeigt zu einem tieferen Eindringen in das Wesen der physikalischen Erscheinungen, löst die Thermodynamik weit umfassender als es die übrigen Teile der Physik vermögen, die Grundaufgabe dieser Wissenschaft: sie giebt uns die Möglichkeit, den gesetzmäſsigen Zusammenhang der physikalischen Erscheinungen aufzufinden und auf diesem Wege die Eigenschaften der Materie, aus welcher die Welt besteht, zu erkennen. Durch die Zuverlässigkeit und die Realität ihrer Schlüsse übertrifft sie nicht nur die meisten Teile der mathematischen Physik, welche, wie z. B. die Theorie der Wärmeleitung, auf solchen Prinzipien aufgebaut sind, die zwar sehr einfach sind, aber der realen Wirklichkeit durchaus nicht entsprechen, sondern sogar auch jenes Meisterwerk menschlichen Genies, die Mechanik des Himmels, welche zwar sich ausschlieſslich auf ein einziges empirisches Gesetz stützt, dessen beide Hälften aber möglicherweise nicht absolut genau sind.

Die Thermodynamik, im allgemeinen Sinne des Wortes, ist die Lehre von der Energie und ihren Eigenschaften. Hieraus folgt, dafs sie zu allen Teilen der Physik und Chemie in Beziehung steht, und dafs sie in gleicher Weise auf molekulare Erscheinungen, wie auf Erscheinungen im Weltall, sowohl auf die Materie als auch auf den Äther anwendbar ist. Die Physik, die Chemie und die Technik (Dampfmaschinen) entwickeln sich mit ihrer Hülfe; es wird die Zeit kommen, wo auch die Biologie ihre universale Bedeutung erkennen wird.

Da die Thermodynamik für alle Teile der Physik von Wichtigkeit ist, so könnte sie als ein besonderer, sozusagen Fundamentalteil der Physik behandelt und dann als Energetik bezeichnet werden.

Die Thermodynamik wurde früher und wird zuweilen auch noch heute als „mechanische Wärmetheorie" bezeichnet. Diese Bezeichnung umfafst jedoch nicht alle Teile der Lehre von der Energie, sie ist zu beschränkt; allerdings entspricht sie demjenigen historischen Moment der Entwicklung dieser Lehre, in welchem ihre ersten Teile entstanden, und zwar auf Grundlage der damals neuen Lehre, welche die Wärme als eine kinetische Form der Energie, d. h. als eine Bewegung der Moleküle der Materie betrachtete.

Die Thermodynamik basiert auf zwei Grundthatsachen, die als Hauptsätze bezeichnet werden. Die eine Grundthatsache wird stets als „erster Hauptsatz", die andere als „zweiter Hauptsatz" bezeichnet. Es sind dieses empirisch ermittelte Thatsachen, welche nicht aus elementaren Grundsätzen hergeleitet werden können, z. B. aus den Grundgesetzen der Bewegung; wenigstens wären derartige Folgerungen nicht so umfassend, wie die beiden „Hauptsätze" der Thermodynamik. Ungeachtet dessen, dafs wir auf rein empirischen Wegen zu diesen beiden Hauptsätzen gelangten, sind diese Sätze jedoch absolut zuverlässig, da alle von uns beobachteten Erscheinungen in Übereinstimmung mit ihnen vor sich gehen und da es, was am allerwichtigsten ist, in aufserordentlich vielen Fällen gelungen ist, von den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik ausgehend, neue Thatsachen vorherzusagen, noch unbekannte gesetzmäfsige Beziehungen der Erscheinungen zu einander und folglich auch neue Eigenschaften der Materie vorauszusehen; in allen diesen Fällen gelang es, die Voraussagungen experimentell zu bestätigen.

Wir werden weiter unten sehen, dafs der Charakter der beiden Hauptsätze ein grundverschiedener ist. Der erste Hauptsatz ist aufserordentlich einfach, und seine verschiedenen Fassungen verhalten sich zu einander wie eine Verallgemeinerung zu einem speziellen Fall oder wie die Ursache zur offenbaren Folge. Der zweite Hauptsatz ist weniger einfach und die verschiedenen Fassungen. die ihm Carnot, Clausius, Lord Kelvin, Helmholtz, Planck, Boltzmann, Pfaundler, Gibbs u. a. gegeben haben, scheinen beim ersten Anblick völlig ver-

schiedene, zu einander in keinerlei Zusammenhang stehende Thatsachen auszudrücken. Erst beim tieferen Eingehen begreift man, dafs die verschiedenen Fassungen in der That die nämliche Thatsache, gleichsam von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet, ausdrücken.

Kurze Hinweise auf die Geschichte der Thermodynamik werden weiter unten gegeben werden, wo die beiden Hauptsätze einzeln besprochen werden sollen; wir wollen jedoch schon jetzt die Namen der Hauptbegründer dieser Wissenschaft nennen.

Der erste Hauptsatz wurde klargestellt durch die Arbeiten von Robert Mayer (1842), Joule (1843) und Helmholtz (1847). Der zweite Hauptsatz wurde zuerst von Sadi Carnot (1824) ausgesprochen, wenn auch in einer Form, welche den damals herrschenden Anschauungen vom Wesen der Wärme entsprach. Clausius (1850) formte die Ideen Carnots um im Sinne der neuen Auffassung der Wärme als einer Art Bewegung; er und W. Thomson (Lord Kelvin 1851), der in anderer Form dieselben Thatsachen ausdrückte, können in einer Reihe mit Carnot als Begründer der Thermodynamik bezeichnet werden. Eine neue Periode in der Geschichte dieser Wissenschaft beginnt zu Ende der siebziger Jahre des verflossenen 19. Jahrhunderts. Die Arbeiten von Helmholtz (1884) und Gibbs (1876), welche erst am Ende der achtziger Jahre gebührende Berücksichtigung fanden, gaben der Thermodynamik eine neue Richtung, erstens durch die Einführung der Begriffe der freien Energie und des ihr verwandten thermodynamischen Potentials, zweitens durch die Entwicklung der Lehre von den sogenannten nicht umkehrbaren Kreisprozessen und schliefslich drittens durch eine aufserordentliche Verallgemeinerung der Formeln und Sätze (Gibbs), wodurch die Möglichkeit gegeben wurde, die Thermodynamik mit Erfolg auf solche Erscheinungen anzuwenden, welche bis dahin sich aufserhalb ihres Forschungsgebietes befanden.

Auf dem Boden der Thermodynamik entstand auch die kinetische Gastheorie (Bd. I).

§ 2. Der erste Hauptsatz. Der erste Hauptsatz kann verschieden formuliert werden, je nach dem Gesichtspunkte, von dem aus wir die Wissenschaft betrachten, deren eine der beiden Hauptstützen er bildet.

Für die Lehre von der Energie und ihren Eigenschaften ist der erste Hauptsatz nichts anderes als das Prinzip von der Erhaltung der Energie. Einen Apparat, der ununterbrochen Arbeit leistet ohne Energieverbrauch, wollen wir als Perpetuum mobile erster Art bezeichnen (zum Unterschied vom Perpetuum mobile zweiter Art, von dem weiter unten die Rede sein wird). Wir sahen in Bd. I, in wie engem Zusammenhang die Erhaltung der Energie und die Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile stehen, daher können wir dem ersten Hauptsatz folgende Fassung geben:

Ein Perpetuum mobile erster Art ist unmöglich.

Erinnern wir uns dessen, was wir in Bd. I als erstes Prinzip aussprachen, dafs die Energie eines Körpers eine Funktion seines Zustandes ist, d. h. quantitativ vollständig durch diesen Zustand bestimmt wird. Geht ein Körper oder ein System von Körpern aus einem Anfangszustande A in einen neuen Zustand B über, so ist die Änderung des Energievorrates des Körpers oder des Systems unabhängig von dem Wege, auf welchem der Übergang aus dem Zustande A in den Zustand B stattgefunden hat. Kehrt ein Körper oder ein System von Körpern nach beliebigen Änderungen seines Zustandes, genau in den früheren Zustand zurück, so wird auch der gesamte Energievorrat des Körpers oder des Systems genau seinen früheren Wert wieder annehmen.

Für die Thermodynamik, in welcher der Wärmelehre eine besondere Bedeutung gegeben wird, besteht der erste Hauptsatz in der Annahme, dafs die Wärme eine Form der Energie ist, und daher einer gewissen Arbeitsleistung äquivalent ist. Wenn man die Wärme q und die Arbeitsleistung r mit bestimmten Mafseinheiten mifst, und wenn die beiden Gröfsen einander äquivalent sind, d. h. wenn die eine verbraucht wird beim Erzeugen der anderen, so besteht zwischen den Gröfsen q und r stets folgendes Verhältnis:

$$\left.\begin{array}{l} r = E q \\ q = A r \end{array}\right\} \qquad (1)$$

wo E, das mechanische Wärmeäquivalent und $A = 1:E$, das thermische Arbeitsäquivalent, Konstanten sind. Von diesem Gesichtspunkte aus wird der erste Hauptsatz auch als Prinzip der Äquivalenz bezeichnet.

Man könnte auch dem ersten Hauptsatz eine beschränkendere Fassung geben. Als ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie könnte man den Satz bezeichnen: die Wärme ist die kinetische Energie der Bewegung der Moleküle und Atome der Körper. Wir würden jedoch damit in den ersten Hauptsatz ein hypothetisches und vielleicht nicht absolut sicheres Element einführen, da es sich nicht behaupten läfst, dafs alle Bewegungen der Moleküle und Atome ausschliefslich der Wärmeenergie des Körpers entsprechen.

Die oben erwähnten drei Fassungen des ersten Hauptsatzes verhalten sich zu einander wie ein allgemeiner Fall zu einem speziellen oder wie eine Ursache (die Wärme ist kinetische Energie) zu ihrer Folge (die Wärme ist der Arbeit äquivalent).

Die Arbeiten der Forscher, die den ersten Hauptsatz begründet haben, zerfallen in drei Gruppen, entsprechend den folgenden drei Sätzen oder Aufgaben:

1. Die Wärme ist keine Substanz; sie wird durch die Bewegung der Moleküle bestimmt.

2. Energie kann weder erschaffen noch vernichtet werden; alle Formen der Energie sind einander und der Arbeit äquivalent.

3. Bestimmung des Zahlenwertes E des mechanischen Wärmeäquivalents.

Die Wärme wurde bis zu den vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts als eine besondere Substanz, als „Wärmestoff", betrachtet, wobei sehr verschiedene Anschauungen vertreten waren über die Beziehungen dieses Stoffes zum Phlogiston der Chemiker und der Lichtsubstanz der Anhänger der Emanationstheorie. Die Frage von der Wägbarkeit des Wärmestoffs beschäftigte lange die Physiker, bis die Versuche Rumfords, die in der Abhandlung „An Inquiry concerning the Weigth of Heat" (1799) beschrieben sind, bewiesen, dafs der Wärmestoff zu den sogenannten „Imponderabilien" gerechnet werden mufs. Die latente Wärme wurde als Eigenschaft des Wärmestoffs aufgefafst, sich mit der Materie zu verbinden, wodurch er aufhörte frei und fühlbar zu sein (Black). Das Auftreten von Wärme bei der Reibung fand, nach damaliger Anschauung, seine Erklärung im Übergang der Substanz in den pulverförmigen Zustand (Teil- und Drehspäne), wobei vorausgesetzt wurde, dafs die Wärmekapazität des Pulvers geringer sei als die Wärmekapazität der festen Substanz, d. h., dafs das Pulver bei gleicher Temperatur weniger Wärmestoff enthalte.

Die Ansicht, dafs die Wärme eine Art Bewegung sei und mehr oder weniger unklare Hinweise auf die Unvernichtbarkeit der Kraft oder einer anderen, nicht immer genau definierten Gröfse, finden sich bereits bei vielen Autoren früherer Zeiten vor.

Lord Bacon sprach ziemlich klar die Ansicht aus, die Wärme sei eine Art Bewegung; dieselbe Ansicht kehrt wieder bei Boyle, Newton, Lavoisier u. a.

Von sehr grofser Bedeutung waren die Versuche Rumfords (1798) und Humphrey Davys (1799). Graf Rumford (Benjamin Thomson, ein Amerikaner, der in Bayern lebte und dort den Titel eines Grafen Rumford erhielt) bestimmte die Erwärmung, die beim Ausbohren von Kanonenröhren stattfindet. Indem er den Bohrer und den Metallcylinder in Wasser tauchte, fand er, dafs 26,6 Pfund Wasser binnen $2^1/_2$ Stunden zum Sieden erhitzt wurden. Er wies darauf hin, dafs ein Pferd im stande sei, die Drehung des Bohrers zu bewerkstelligen. Hieraus ergab sich die Möglichkeit, eine grobe Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes vorzunehmen, falls man annimmt, dafs die Arbeitsleistung eines Pferdes 75 kgm pro Sekunde beträgt. Diese Arbeitsleistung genügte dazu, um im Laufe von $2^1/_2$ Stunden 26,6 Pfund Wasser von 0 bis 100° zu erwärmen; hieraus erhält man leicht $E = 570{,}9$, d. h., dafs eine grofse Kalorie 570.9 kgm äqui-

valent ist. Wenn auch diese Zahl von der wahren (425) bedeutend abweicht, so ist sie doch wenigstens gleicher Ordnung. Die grofse Bedeutung der Versuche Rumfords bestand darin, dafs er unmittelbar durch Versuche das Nichtvorhandensein einer Änderung der Wärmekapazität bei der Verwandlung einer festen Masse in pulverförmige Teilspäne nachwies. Dadurch wurde die oben erwähnte Erklärung für die Erwärmung der Körper bei der Reibung unhaltbar. Auf die Unerschöpflichkeit der Reibung als Wärmequelle hinweisend, spricht Rumford entschieden die Ansicht aus, dafs eine Erscheinung, die solche Eigenschaften besitzt, wie die durch Reibung entstandene Wärme, nur Bewegung sein könne.

Von noch entscheidenderer Bedeutung waren die Versuche Davys (1799), der zwei Eisstücke, die sich in einer unter 0° abgekühlten Glasglocke einer Luftpumpe befanden, wechselseitiger Reibung aussetzte. Bei diesem Versuche schmolzen die beiden Eisstücke, deren Temperatur ungefähr — 2° C. (29° F.) betrug, völlig; die Temperatur des erhaltenen Wassers betrug ungefähr + 2° C. (35° F.). Die Wärmekapazität des Wassers ist doppelt so grofs als die Wärmekapazität des Eises; folglich fand bei diesem Versuche gleichzeitig mit dem Entstehen der zum Schmelzen des Eises nötigen Wärme keine Abnahme, sondern eine Zunahme der Wärmekapazität der der Reibung ausgesetzten Substanz statt. Davy selbst überzeugte sich erst 1812 von der entscheidenden Bedeutung seiner Versuche und davon, dafs „the immediate cause of heat is motion“.

Der Anschauungsweise Rumfords und Davys schlossen sich Thomas Young (1807) und Ampère (1821) an.

Als Vorgänger R. Mayers sind noch Mohr (1837), Séguin (1839) und Colding (1842), sowie Sadi Carnot zu nennen. Die Abhandlung Mohrs erschien im Jahre 1837 in einem sehr wenig verbreiteten Journal und der Autor selbst wufste nichts von ihrer Veröffentlichung. Akine wies im Jahre 1864 auf diese Abhandlung hin und Mohr selbst veröffentlichte sie von neuem im Jahre 1868. Séguin veröffentlichte seine Abhandlung im Jahre 1839 unter dem Titel: „Über den Einflufs der Eisenbahnen und über die Kunst, sie zu bauen“; Colding schliefslich legte um das Jahr 1842 der dänischen Akademie eine Reihe Abhandlungen vor, die jedoch erst im Jahre 1851 im Druck erschienen. In den erwähnten drei Abhandlungen finden sich mehr oder weniger bestimmt Ansichten ausgesprochen über die Äquivalenz von Wärme und Arbeit, über die Erhaltung oder Unvernichtbarbeit eines gewissen Etwas aufser der Materie und dergleichen mehr. In der Abhandlung Séguins findet sich sogar eine Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents vor, ungefähr nach der Methode von R. Mayer (siehe weiter unten); er fand $E = 367$. Schliefslich mufs erwähnt werden, dafs sich in der posthumen Ausgabe kleiner Notizen Sadi Carnots (gestorben 1832)

deutliche Hinweise nicht nur auf den ersten Hauptsatz, sondern auch auf die wichtigsten Methoden zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents vorfinden.

Die Ideen Redtenbachers (1857), welcher annahm, die Wärme bestehe in der Bewegung der die Teilchen der Materie umgebenden Ätherhüllen, bedeuten eher einen Rückschritt.

Die Abhandlung R. Mayers, in der zum ersten Male völlig klar der erste Hauptsatz ausgesprochen wurde und die eine wissenschaftlich begründete Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents enthält, erschien im Jahre 1842 im Druck.

Joule begann um das Jahr 1840 seine Versuche, das mechanische Wärmeäquivalent nach den verschiedenartigsten Methoden experimentell festzustellen. Die erste seiner Abhandlungen (gelesen am 21. August 1843 in der British Association in Cork) erschien im Jahre 1843. Seine berühmten Versuche über die Reibung der Flüssigkeiten veröffentlichte er im Jahre 1847; eine detaillierte Beschreibung derselben erschien im Jahre 1850.

Die klassische Abhandlung von Helmholtz „Über die Erhaltung der Kraft", in der das Prinzip der Erhaltung der Energie (nach der heutigen Ausdrucksweise) auf alle Gebiete physikalischer Erscheinungen ausgedehnt wurde, erschien im Jahre 1847.

§ 3. Das mechanische Wärmeäquivalent. Aus der Gleichung

$$r = Eq \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

in der r die Arbeit, q die ihr äquivalente Wärmemenge bedeutet, erhellt, dafs E gleich ist der Zahl der einer Wärmeeinheit äquivalenten Arbeitseinheiten; der Zahlenwert von E ist abhängig von der Wahl der Arbeits- und Wärmeeinheiten. Wir haben S. 182 bis 185 die Wärmeeinheiten besprochen, und wir sahen, dafs infolge der Abhängigkeit der Wärmekapazität des Wasses von der Temperatur bei der Bestimmung der Kalorie stets angegeben werden mufs, auf welchen Temperaturgrad sie bezogen wird.

Wenn man die Arbeit mit Kilogramm-Metern mifst und unter einem Kilogramm das Gewicht eines bestimmten Massenetalons versteht, so wird die Gröfse des Kilogramm-Meters und folglich auch der Wert von E von der Breite des Ortes oder, richtiger gesagt, von der Beschleunigung g abhängen. Je gröfser g ist, desto gröfser ist der absolute Wert des Kilogramm-Meters und desto kleiner ist E. Falls sich E und g auf einen Punkt der Erdoberfläche beziehen, E' und g' auf einen anderen. so erhalten wir

$$\frac{E}{E'} = \frac{g'}{g} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Ein Kilogramm-Meter ist gleich $g.10^7$ Erg, wo g in Metern pro Sekunde $\left(\frac{\text{Meter}}{(\text{Sekunde})^2}\right)$ ausgedrückt werden mufs. Setzt man eine grofse Kalorie gleich 4200.10^7 Erg, so ergiebt es sich, dafs eine grofse Kalorie gleich ist $4200:g$ Kilogramm-Metern. Verallgemeinert können wir sagen, dafs, wenn im System: kleine Kalorie-Erg

$$E = e.10^6 \frac{\text{Erg}}{\text{kleine Kalorie}} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

ist, im System: grofse Kalorie-Kilogramm-Meter

$$E = \frac{100\,e}{g} \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorie}} \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

sei, wo g in Einheiten $\frac{\text{Meter}}{(\text{Sek.})^2}$ ausgedrückt werden mufs, sein Wert somit etwa 9,8 beträgt. Der Wert von e beträgt ungefähr 42 und hängt nur von der Wahl der Temperatur, auf welche die kleine Kalorie bezogen wird, ab. Setzen wir $e = 42$ und $g = 9{,}8$, so erhalten wir im zweiten System $E = 428{,}6$; falls $e = 41{,}89$ und $g = 9{,}81$, so ist $E = 427{,}0$; $e = 41{,}89$ und $g = 9{,}82$ ergeben $E = 426{,}6$. Verwendet man zur Feststellung der kleinen Kalorie die mittlere Wärmekapazität des Wassers zwischen 0 und 100°, so wird e und folglich auch E noch kleiner.

Wenden wir uns nun den Bestimmungsmethoden der Gröfse e zu. Diese Methoden können in theoretische und experimentelle Methoden eingeteilt werden, wenn sie auch im wesentlichen alle auf der Vergleichung einer gewissen Arbeit mit der ihr äquivalenten Wärmemenge beruhen. Bei den theoretischen Methoden wird jedoch diese Vergleichung dadurch gleichsam maskiert, dafs wir E berechnen nach einer fertigen Formel, die sich auf irgend eine physikalische Erscheinung bezieht und aufser E noch andere physikalische Gröfsen enthält, deren Zahlenwert uns auf Grund spezieller Messungen schon bekannt ist. Bei den experimentellen Methoden erhält man E durch möglichst unmittelbare Vergleichung der Gröfsen r und q, d. h. dadurch, dafs man einen der Fälle von Umwandlung von Arbeit in Wärme, oder in seltenen Fällen von Wärme in Arbeit experimentell verwirklicht. Es giebt zwei theoretische Methoden, E zu bestimmen: die Methode von R. Mayer und eine Methode, welche auf den Eigenschaften gesättigter Dämpfe begründet ist.

I. Die Methode von R. Mayer. Die Wärmekapazität c_p eines Gases bei konstantem Drucke ist gröfser, als seine Wärmekapazität c_v bei konstantem Volumen, da das Gas bei seiner Ausdehnung Arbeit leistet. Indem wir diese Arbeitsleistung der Differenz $c_p - c_v$ proportional setzten, erhielten wir die Formel (Bd. I)

$$c_p - c_v = A R = \frac{1}{E} R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

wo R, die Konstante der Formel $p v = R T$, gleich ist

$$R = 29{,}27\, \delta^{-1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wenn man als Längeneinheit das Meter, als Gewichtseinheit das Kilogramm nimmt; δ ist die Dichtigkeit des Gases, auf Luft bezogen. Weiter unten wird die Formel (6) von neuem entwickelt werden; sie ergiebt

$$E = \frac{R}{c_p - c_v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Führt man die Gröfse $k = c_p : c_v$ ein, welche wir auf S. 244 bis 256 ausführlich besprochen haben, so erhält man

$$E = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{c_v}{c_p}\right)} = \frac{R}{c_p \left(1 - \frac{1}{k}\right)} = \frac{R k}{c_p (k - 1)} \quad . \quad . \quad (9)$$

R. Mayer, der für die in dieser Formel enthaltenen Gröfsen ungenaue Werte einsetzte, erhielt $E = 367$. Setzt man in (8) für Luft $R = 29{,}3$, $c_p = 0{,}2375$ und $c_v = 0{,}1696$ ein, so erhält man

$$E = 424 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Rowland findet, dafs $E = 430{,}3$ ist, falls man $k = 1{,}4053$ annimmt (Röntgen), $E = 436{,}6$, falls $k = 1{,}397$ (**Amagat**) und $E = 429{,}6$, wenn man Regnaults Zahl für die Schallgeschwindigkeit annimmt. Als wahrscheinlichsten Mittelwert erhält **Rowland** für die Breite von Baltimore ($39^0\, 18'\, 9$, $g = 9{,}8005$)

$$E = 427{,}7 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Die Formel (6) bezieht sich auf ideale Gase. Wählt man statt der Gleichung $pv = RT$ eine der anderen in Vorschlag gebrachten Zustandsgleichungen, z. B. die Gleichung von van der **Waals** oder die von Clausius, so erhält Formel (9) ein recht kompliziertes Aussehen. Wählt man die Formel

$$\frac{p v}{p_1 v_1} = a + b \frac{v_1}{v} + c \left(\frac{v_1}{v}\right)^2 + \left[l + m \frac{v_1}{v} + n \left(\frac{v_1}{v}\right)^2\right] t,$$

in welcher nach Jochmann die mit Luft und Kohlensäure angestellten Beobachtungen Regnaults zum Ausdruck gelangen, so erhält man statt (8) einen sehr komplizierten Ausdruck, aus dem sich nach Einsetzung der entsprechenden Zahlenwerte für die Konstanten a, b, c, l, m, n für Luft, ergiebt

$$E = 429{,}6.$$

Die auf Kohlensäure bezüglichen Werte ergeben $E = 436{,}6$.

II. Methode, die auf den Eigenschaften gesättigter Gase beruht. Wir werden weiter unten die Ableitung folgender wichtigen Formel

$$\varrho = \frac{T}{E}(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

geben. Hier bedeuten ϱ die latente Wärme der Verdampfung der Flüssigkeit, T die absolute Temperatur, bei der die Verdampfung vor sich geht, σ das specifische Volumen des gesättigten Dampfes (die Anzahl Kubikmeter, die von einem Kilogramm Dampf eingenommen werden), s das specifische Volumen der Flüssigkeit (die entsprechende Zahl für die Flüssigkeit; für Wasser $s = 0{,}001$), p die Spannkraft des gesättigten Dampfes, die eine Funktion der Temperatur t ist, $\frac{\partial p}{\partial t}$ der Differentialquotient dieser Funktion. Die Gröfsen ϱ, σ und s sind Funktionen der Temperatur und dabei ist σ eine abnehmende Funktion, denn je höher die Temperatur ist, desto gröfser ist die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes. Die Gröfsen ϱ und $\frac{\partial p}{\partial t}$ sind (z. B. für Wasser), wie wir weiter unten sehen werden, sehr genau bestimmt. Die Bestimmung der Gröfse σ macht grofse Schwierigkeiten, doch werden wir weiter unten einige Bestimmungsmethoden kennen lernen. Es sind somit alle Werte in der Formel (12) bekannt (für Wasser) und kann diese Formel zur Bestimmung von E verwandt werden. Perot, welcher den Wert von σ für Wasser bestimmte, fand auf diese Weise $E = 424{,}63$.

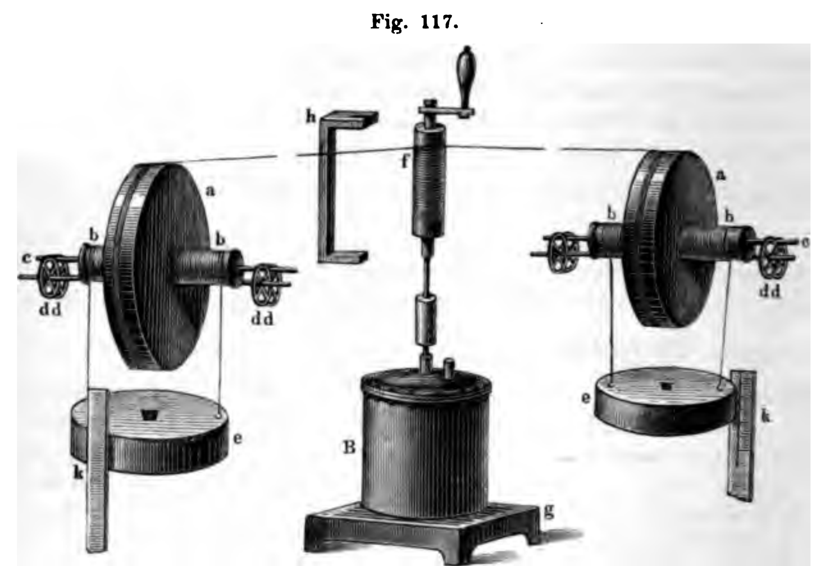
Wenden wir uns nun den rein experimentellen Vergleichsmethoden der Arbeit r mit der ihr äquivalenten Wärme q zu, deren es eine ganze Reihe giebt. Wir könnten alle Arbeiten auf diesem Gebiete nach ihren Autoren gruppieren und vor allen Dingen die klassischen Versuche Joules betrachten, welche er nach fast allen existierenden Methoden angestellt hat, und sodann erst die Arbeiten anderer Forscher besprechen. Wir ziehen es jedoch vor, die verschiedenen Bestimmungen der Gröfse E nach den einzelnen Methoden zu ordnen.

III. Reibungsmethode. Wenn man in einer Flüssigkeit eine mit Schaufeln versehene Achse in Drehung versetzt, so ist zur Überwindung der Reibung (des Widerstandes) der Flüssigkeit der Aufwand einer gewissen Arbeit r erforderlich; in der Flüssigkeit wird dabei eine gewisse Wärmemenge q frei. Der Versuch mufs so angeordnet sein, dafs man q und r messen kann. Von dieser Methode machten Joule, Rowland u. a. Gebrauch.

A. Versuche von Joule. Der von Joule benutzte Apparat ist in Fig. 117 (a. f. S.) abgebildet. Ein metallisches Gefäfs B, das als Kalorimeter dient, steht auf einer Holzbank g, deren Oberfläche aus einzelnen Holzleisten besteht. Durch dieses Gefäfs, dessen Längsschnitt in Fig. 118

gegeben ist, geht eine mit seitlich angebrachten Flügeln oder Schaufeln versehene Achse. Diese Flügel befinden sich zu je vier in einer Reihe, wobei zwei die Form von Streifen, zwei die Form von Schaufeln haben (*a*). Solcher Flügelreihen sind acht vorhanden. Sie sind in vertikalen Ebenen, die sich unter gleichen Winkeln von 45° schneiden, angeordnet. An der Seitenwand des Gefäfses sind gleichfalls vier radial

Fig. 117.



gerichtete Reihen von Platten (*b*), die miteinander Winkel von 90° bilden, befestigt. Dieselben sind so ausgeschnitten, dafs sie die Bewegung der Flügel *a* nicht hindern, dagegen aber dem im Gefäfse befindlichen Wasser nicht gestatten, sich als ganze Masse zu drehen. Infolgedessen wird der Drehung der Flügel ein sehr grofser Widerstand entgegengesetzt. Im Deckel des Kalorimeters ist seitlich eine Öffnung zum Einführen des Thermometers vor und nach dem Versuche angebracht. Der Holzcylinder *d* trennt die beiden metallischen Teile der Achse voneinander und verhindert somit den Verlust von Wärme durch die Achse. Auf den oberen Teil der Achse (Fig. 117) kann ein Holzcylinder *f*, um den zwei Schnüre in gleicher Richtung gewunden sind, aufgesetzt werden; die Schnüre verlassen die Oberfläche des Cylinders an zwei einander gegenüber liegenden Punkten, so dafs sie gleichzeitig vom Cylinder, der dadurch in Rotation versetzt wird, abgewickelt werden. Die Enden der Schnüre sind an unbeweglichen Rollen *a* und *a* befestigt, deren Achsen zur Verminderung der Reibung auf der Peripherie von kleinen Rädern *dd* ruhen. Auf den dickeren Teil der Achsen der Rollen *a* und *a* sind Schnüre aufgewunden, an deren

Enden Bleigewichte e und e befestigt sind. Seitwärts von letzteren aufgestellte, mit Teilung versehene Lineale k und k dienen zur Bestimmung der Höhe der Gewichte e und e über dem Fufsboden, bis zu dem sie herabgelassen werden können.

Fig. 118.



Der Verlauf des Versuchs ist folgender: das Kalorimeter, bei dem die Wärmekapazität aller Teile bekannt ist, wird mit Wasser gefüllt; Gewicht und Temperatur desselben sind bekannt. Die Gewichte e und e befinden sich in höchster Lage, die Schnur ist auf den Cylinder f aufgewunden. Sodann läfst man die Gewichte e und e sinken. Sie versetzen die Rollen a und a, auf welche die Schnüre aufgewickelt werden, in Bewegung und bringen dadurch den Cylinder f und somit auch die Achse und die Flügel im Kalorimeter B in Rotation. Der Versuch wird 20 mal nacheinander ausgeführt, wobei jedes Mal die Gewichte e und e auf die frühere Höhe gebracht werden und die Schnüre auf den Cylinder f gewickelt werden, der vordem von der Achse des Kalorimeters abgehoben wird, damit durch das Aufwickeln die Achse und die Flügel in B nicht in Drehung versetzt würden. Nach 20maligem Fallenlassen der Gewichte wurde die Temperatur des Wassers im Kalorimeter von neuem gemessen. Die Temperaturerhöhung betrug ungefähr 0,5° F.

Zur Berechnung von E mufsten die einander äquivalenten Gröfsen, die Wärme q, die im Kalorimeter infolge der Reibung frei wurde, und die zur Überwindung dieser Reibung erforderliche Arbeit r bestimmt werden. Die Wärme q wurde als Produkt aus der Wärmekapazität des Kalorimeters und der Temperaturerhöhung desselben erhalten, wobei eine Korrektion wegen Wärmeverlustes durch Strahlung angebracht wurde.

Angenommen, es sei P die Schwere des einen Gewichtes, h die Höhe, von der das Gewicht sinkt; in diesem Falle beträgt die gesamte, bei n-maliger Hebung ($n = 20$) beider Gewichte geleistete Arbeit $2\,n\,Ph$. Es wird jedoch nicht die gesamte Arbeit zur Überwindung des Reibungswiderstandes des Wassers verwandt.

Erstens besitzen die Gewichte in dem Moment, in welchem sie den Fufsboden erreichen, eine gewisse Geschwindigkeit v, und folglich auch die Energie $\frac{1}{2} \cdot \frac{P}{g} v^2$, welche im Moment des Aufschlagens der Gewichte

auf den Fufsboden in Wärme übergeht, jedoch nicht in das Kalorimeter gelangt. Die Gröfse $\frac{v^2}{2g} = h_1$ ist die Höhe, von der die Gewichte frei fallen müfsten, um den Fufsboden mit der Geschwindigheit v zu erreichen; es ist klar, dafs die Arbeit $2nPh_1$ dem Kalorimeter verloren geht. Es wird jedoch aufserdem ein Teil r' der Arbeit darauf verwandt, den Reibungswiderstand der Achsen der Rollen a und a zu überwinden und die Schnüre zu dehnen und zu biegen. Andererseits ziehen sich die gespannten Schnüre zusammen, sobald die Gewichte aufhören zu sinken, und leisten dabei die Arbeit r'', die zur Drehung der Achse mit den Flügeln verwandt wird. Die gesamte Arbeit r, welche q äquivalent ist, ist folglich gleich

$$r = 2nP(h - h_1) - r' + r''.$$

Wir gehen hier nicht weiter darauf ein, wie die Korrektionen für r' und r'' bestimmt werden. Als Mittel sämtlicher mit Wasser angestellten Versuche fand Joule

$$E = 773{,}64 \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}},$$

wo unter einer englischen Kalorie die Wärmemenge zu verstehen ist, die zur Erwärmung eines englischen Pfundes Wasser um 1°F. erforderlich ist. Diese von Joule gefundene Zahl ist gleich

$$E = 424{,}30 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Joule führte ferner Versuche aus, in welchen eine Reibung des Quecksilbers stattfand. Das Kalorimeter und die metallischen Innenteile desselben bestanden aus Gufseisen. An die Achse waren sechs grofse Vertikalflügel und an der Kalorimeterwand acht unbewegliche Zwischenwände angebracht. Die geringe specifische Wärme des Quecksilbers bringt den Vorteil mit sich, dafs man eine gröfsere Temperaturerhöhung erhält; sie betrug 2,4° F. Zwei mit Quecksilber angestellte Versuchsreihen ergaben

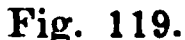
$$E = 773{,}762 \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 424{,}37 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}$$

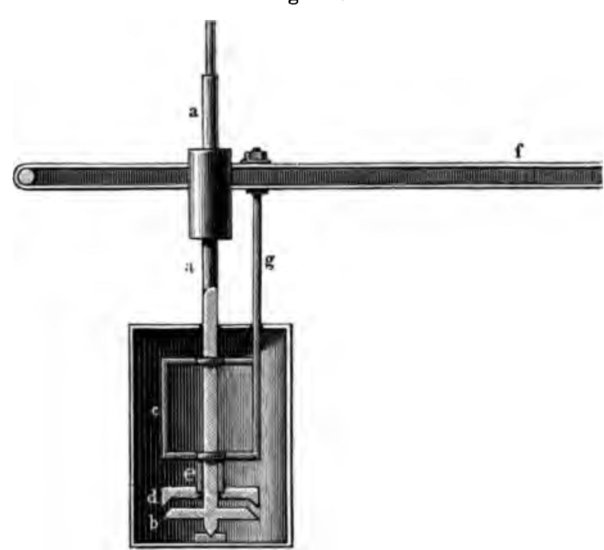
und

$$E = 776{,}303 \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 425{,}77 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Ferner bestimmte Joule die Gröfse E durch Reibung von Gufseisen an Gufseisen im Kalorimeter. Der von ihm dazu verwandte Apparat ist in Fig. 119 im Längsschnitt abgebildet. Auf die Achse im Kalorimeter ist eine runde Scheibe b von der Form eines abgestumpften Kegels fest aufgesetzt. Längs derselben Achse gleiten

frei zwei Ringe nebst einem Rahmen *c*, der Röhre *e* und der runden Gufseisenscheibe *d*, deren Form aus der Zeichnung ersichtlich ist, welche mit den beiden Ringen verbunden sind. Am Rahmen *c* ist ein mit dem


Fig. 119.



einarmigen Hebel *f* verbundener Stab *g* befestigt. Übt man auf das rechte Ende des Hebels einen Druck aus, so drückt die Scheibe *d* auf die rotierende Scheibe *b*; zwischen ihnen findet Reibung statt, die auf die Drehung der Achse, d. h. auf das Niedersinken der Gewichte einen Widerstand ausübt. Die verloren gegangene Bewegungsenergie der Bleigewichte tritt, wenn man die notwendigen Korrektionen anbringt, in dem mit Wasser gefüllten Kalorimeter als Wärme auf. Aufser den oben erwähnten Korrektionen brachte Joule bei diesen Versuchen noch eine an, indem er es versuchte, zu bestimmen, wieviel von der von den Gewichten geleisteten Arbeit zur Erschütterung des Apparates und zur Hervorbringung des ziemlich starken Tones bei der Reibung von Gufseisen an Gufseisen verwandt wurde. Während der einen Versuchsreihe wurde das Wasser um 4,3°, während der anderen um 1,5° erwärmt. Die beiden Versuchsreihen ergaben:

$$E = 776{,}997 \, \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 426{,}14 \, \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}$$

und

$$E = 774{,}880 \, \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 425{,}00 \, \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Als Mittelwert aus sämtlichen Versuchen von Joule erhält man:

$$E = 772 \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 423{,}4 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}},$$

wobei die grofse Kalorie auf eine Temperatur des Wassers zwischen 13^0 und 15^0 bezogen ist.

Im Jahre 1878 wiederholte Joule seine Versuche, die Gröfse E durch Reibung zu bestimmen. Dabei änderte er die Konstruktion des Apparates gemäfs einer von Hirn (Théorie Mécanique de la Chaleur, 3. Aufl., S. 92) ausgesprochenen Idee ab. Das Kalorimeter h (Fig. 120), das mit Wasser gefüllt ist und mit einer Achse mit Flügeln, sowie auch mit unbeweglichen Zwischenwänden versehen ist, hängt fast frei in der Luft und stützt sich nur ganz leicht auf drei Holzstäbchen, die am Gefäfs w befestigt sind; letzteres schwimmt in einem zweiten Gefäfse v, welches Wasser enthält. Die Achse b wird durch Handbetrieb vermittelst der beiden mit Handhaben versehenen Räder d und e in Rotation versetzt. Auf die Achse b ist das Schwungrad f und ein mit dem Zählwerk g verbundenes Zahnrad aufgesetzt.

Fig. 120.

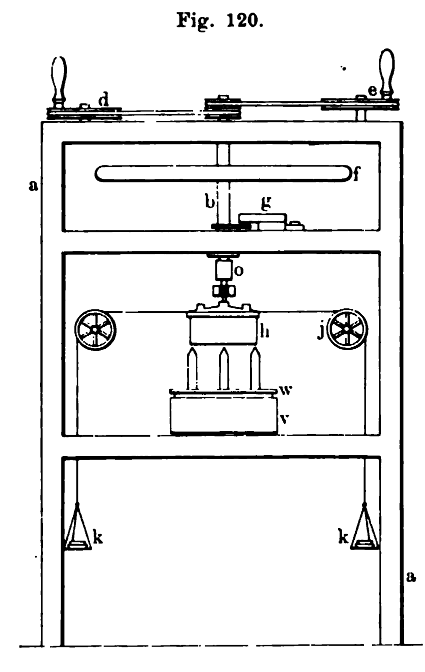
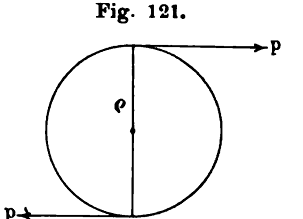


Fig. 121.



Am oberen Rande des Kalorimeters sind seitlich zwei Schnüre angebracht, welche über unbewegliche Rollen geführt und mit Schälchen kk, auf welche Gewichte gelegt werden können, versehen sind; es sei p das Gewicht des einen Schälchens mit den Gewichten. In Fig. 121 ist der Horizontalschnitt des Kalorimeters und die Richtung des Kräftepaares p gegeben, welches bestrebt ist, das Kalorimeter in einer bestimmten Richtung zu drehen, wobei das Drehungsmoment des Paares gleich $2\varrho p$ ist; ϱ ist der Radius des Querschnittes des Kalorimeters. Die Bewegung der Achse und der Flügel im Wasser ist bestrebt, das Kalorimeter in entgegengesetzter Richtung zu drehen; es ist daher erforderlich, die Gewichte p und die Geschwindigkeit der Drehung der

Achse so zu regulieren, daſs das Kalorimeter sich nicht bewegt. In diesem Falle wirkt die Reibung im Kalorimeter in jedem gegebenen Moment wie ein Kräftepaar, deren Moment gleich $2\varrho p$ ist. Bei einer vollen Umdrehung der Achse ist die Arbeit dieses Paares gleich $2p.2\pi\varrho = 4\pi p\varrho$; bei n Umdrehungen, die während des Versuches stattfinden und vom Zählwerk g registriert werden, ist die gesamte Arbeit r also gleich

$$r = 4\pi n p \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Die äquivalente Wärmemenge q ergiebt sich aus der Temperaturerhöhung im Kalorimeter. Auf diese Weise fand Joule

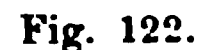
$$E = 423{,}852.$$

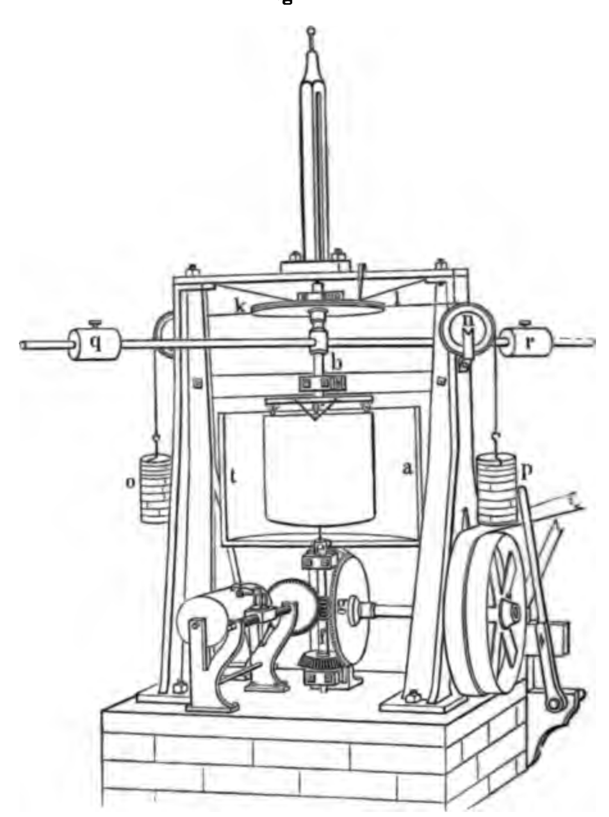
Rowland wies nach, daſs die von Joule berechneten Werte einiger Korrektionen (Reduktion der Temperaturen auf das Luftthermometer u. a.) bedürfen; nach deren Anbringung erhält man für die Breite von Baltimore und für die auf $15{,}7^0$ bezogene Kalorie

$$E = 426{,}2.$$

B. Versuche von Rowland, Miculescu u. a. Die Reibungsversuche Joules wurden von Favre (1858, $E = 413{,}2$) und Hirn (E zwischen 409 und 450) wiederholt. Die sorgfältigsten Versuche wurden von Rowland (1879 bis 1880) nach einer der soeben beschriebenen sehr ähnlichen Methode angestellt. Der Apparat Rowlands ist in Fig. 122 (a. f. S.) abgebildet. Das Kalorimeter hängt an einem dicken Draht und bildet ein Ganzes mit dem Rad, auf dessen Peripherie die Gewichte o und p vermittelst zweier über die Rollen n geführter Schnüre einwirken. Die mit einem komplizierten System von Flügeln versehene Achse tritt von unten in das Kalorimeter ein und wird durch einen Petroleummotor in Bewegung gesetzt. Eine auf der Achse fe befindliche Schraube ohne Ende wirkt auf ein Chronoskop, das die Zahl der Umdrehungen der Achse registriert; dasselbe registriert ferner die Momente, in denen die Temperatur im Kalorimeter successive bestimmte Werte erreicht. Mit der gröſsten Sorgfalt wurden alle erforderlichen Korrektionen, die Reduktion der Temperaturangaben auf die absolute Skala u. s. w. angebracht. Die Gewichte p und o wogen ungefähr 7,5 kg; die Temperaturerhöhung betrug bis zu 35^0 und konnte bis auf 45^0 pro Stunde gebracht werden. Die Anfangstemperatur des Wassers wurde verschieden gewählt, bisweilen 0^0, bisweilen 20^0. Da die Momente der Erreichung der verschiedenen Temperaturen vermerkt wurden, so konnte E, d. h. die Arbeit, die zur Erwärmung eines Kilogramms Wasser um 1^0 verwandt wurde, als Funktion der Temperatur bestimmt werden; diese Funktion ist offenbar identisch mit der Wärmekapazität des Wassers als Funktion der Temperatur. Es erwies sich, daſs E von 5^0 bis 30^0 abnimmt und sodann zunimmt; diese Ver-

suche enthalten also eine sehr genaue Bestimmung der Abhängigkeit der Wärmekapazität des Wassers von der Temperatur. Die von Rowland direkt gefundenen und nachher


Fig. 122.



von verschiedenen Autoren verbesserten Zahlenwerte führen wir nicht an, da wir bereits S. 179 bis 182 ausführlich diese Arbeiten und diejenigen von Griffiths, von Callendar und Barnes und von Schuster und Gannon besprochen haben. Als endgültiges Resultat hatten wir gefunden, dafs die Kalorie von 17° bis 18° äquivalent ist 4,184 Joule = 41,84 Megaerg und dafs dieselbe auch gleich ist der mittleren Kalorie zwischen 0° und 100°.

Miculescu führte seine Messungen ungefähr nach derselben Methode aus wie Michelson. Es wurde jedoch die Temperatur des unbeweglichen Kalorimeters vermittelst eines kontinuierlichen Stromes kalten Wassers, der das Kalorimeter umspülte und die entstehende Wärme fortführte, konstant erhalten. Aus der Strömungsgeschwindig-

keit des Wassers und seiner Erwärmung, die thermoelektrisch gemessen wird, bestimmt man die im Kalorimeter entstehende Wärme q. Der kleine Elektromotor, der die Achse mit den Flügeln in Bewegung setzt, ist beweglich; er strebt danach, sich in entgegengesetzter Richtung zu drehen und diesem Bestreben wirken zwei Gewichte entgegen, ebenso, wie bei den Versuchen Rowlands und Joules. Die Arbeit r wird nach Formel (13), S. 423, berechnet. Für Paris und für eine Temperatur zwischen 10° und 13° findet Miculescu

$$E = 426{,}84 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Rowland hatte für Baltimore und für die Temperatur 11,5° die Zahl 428,2 gefunden; die Korrektion für Paris beträgt — 0,4, so dafs man für Paris 427,8 erhält; diese Zahl differiert von der von Miculescu gefundenen nicht mehr als um 0,25 Proz.

Puluj konstruierte einen Apparat, der die Möglichkeit gewährt. die Gröfse E ziemlich schnell zu bestimmen. Auf dem kleinen Rade einer Zentrifugalmaschine (Fig. 123 a. f. S.) ist eine mit einem Zählwerk versehene Achse angebracht. Oben an der Achse befindet sich ein kegelförmiges, oben offenes Stahlgefäfs k, in das ein ebensolches hohles, jedoch oben geschlossenes und mit Quecksilber gefülltes Gefäfs gestellt wird. Am Deckel des letzteren ist der Zeiger gh angebracht und in eine Öffnung im Deckel ist ein Thermometer t eingestellt. Vom Ende h des Zeigers führt eine Schnur über die Rolle r; dieselbe trägt die Schale S. Die horizontale Skala am Ende h dient zur Beobachtung der Bewegungen des Zeigers. Vermittelst einer Handhabe wird das grofse Rad in solcher Richtung gedreht, dafs das Gefäfs k bestrebt ist, das in ihm befindliche Gefäfs und den Streifen gh in derjenigen Richtung zu bewegen, die der Bewegung des Zeigers einer Uhr entgegengesetzt ist (wenn man den Apparat von oben betrachtet). Auf die Schale S wird ein Gewicht gelegt; die Drehungsgeschwindigkeit der Achse und des Gefäfses k wird so abgepafst, dafs das Ende h des Streifens sich nicht bewegt. Dann wird die Arbeit r der Reibung aus der Formel

$$r = 2 n \pi p \varrho$$

berechnet, in der n die Anzahl der vom Zählwerk angegebenen Umdrehungen der Achse, p das auf das Ende h des Zeigers einwirkende Gewicht, ϱ die Entfernung des Angriffspunktes der Kraft p von der Drehungsachse bedeutet. Statt p müfste, genau genommen, $p + p'$ eingeführt werden, wo p' ein kleines, die Reibung der Achse des Rädchens r überwindendes Gewicht bedeutet. Die äquivalente Wärmemenge q wird aus der Erhöhung der Temperatur der beiden Stahlgefäfse und des in ihnen eingeschlossenen Quecksilbers bestimmt, wobei jedoch unbedingt eine Korrektion für den Wärmeverlust durch

Strahlung und Leitung angebracht werden mufs. **Puluj** fand mit diesem Apparat $E = 426{,}6$; **Sahulka** erhielt mit einem etwas abgeänderten Apparat $E = 426{,}26$.

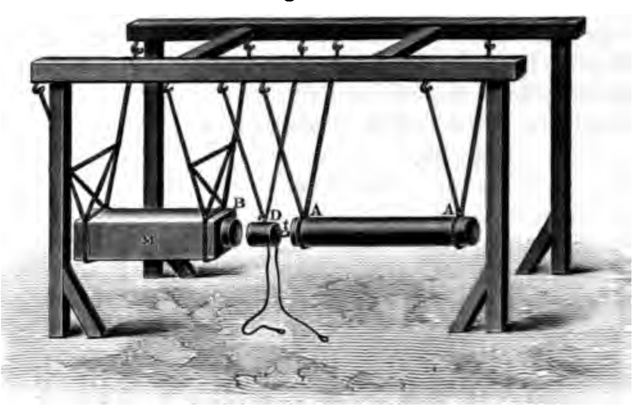
Fig. 123.

Einen Demonstrationsapparat zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes hat auch **Grimsehl** (1903) konstruiert. Der wesentlichste Teil desselben ist ein horizontaler Holzcylinder, der durch ein fallendes Gewicht (5 kg) um seine Achse gedreht wird. In eine konische Ausbohrung des Holzcylinders wird ein konisches, feststehendes Kupfergefäfs, welches mit einem Manometer verbunden ist, hineingeprefst. Die Erwärmung des Kupfergefäfses infolge der Reibung wird an dem Manometer abgelesen. Die Fallhöhe des Gewichtes betrug 70 cm, also die Arbeit 3,5 kgm; die Steighöhe des Manometers 38 mm, was einer Erwärmung um 1,9° entsprach. Aus der bekannten Wärmekapazität des Gefäfses kann die entwickelte Wärmemenge bestimmt werden.

IV. **Stofsmethode; Hirns Versuch.** Im Moment des Zusammenstofses zweier nicht elastischer Körper verschwindet der gröfste Teil ihrer lebendigen Kraft; statt ihrer tritt eine Wärmemenge auf, die ihr und folglich auch der Arbeit, die dazu erforderlich war, die Körper in Bewegung zu setzen, äquivalent ist. Hierauf beruht die Methode **Hirns**; sein Apparat ist in Fig. 124 abgebildet. An einem Holzgestell hängt ein Steinblock von 941 kg Gewicht, der an seinem Ende *B* mit einer Eisenplatte versehen ist; ferner hängen am Gestell ein Eisen-

cylinder AA (von 350 kg Gewicht) und ein Bleicylinder D, längs dessen Achse ein Kanal ausgebohrt ist, der aber nicht durchgeht, so daſs er in vertikaler Lage ein dickwandiges Gefäſs vorstellt. Zwei Schnüre (siehe die Abbildung) ermöglichen es, ihn in vertikaler Lage aufzuhängen. Vor dem Versuch wird die Temperatur des Cylinders D vermittelst eines Thermometers t bestimmt, das sodann entfernt wird.

Fig. 124.



Darauf wird der Cylinder AA nach rechts gehoben, wodurch sich sein Schwerpunkt um die Höhe h verschiebt, was einem Aufwand an Arbeit ph entspricht, wenn p das Gewicht des Cylinders AA ist. Darauf läſst man den Cylinder AA los; er stöſst an den Bleicylinder D und bewegt sich dann noch etwas weiter vorwärts, wobei er sich wieder um die geringe Höhe h' hebt; zugleich verschiebt sich auch der Block M, dessen Gewicht P beträgt, in derselben Richtung, was einer Hebung h'' entspricht. Die Arbeit r, die im Moment des Zusammenstoſses in Wärme übergeht, ist offenbar gleich

$$r = p(h - h') - Ph''.$$

Bei einem Versuche war beispielsweise $h = 1{,}166$ m, $h' = 87$ mm, $h'' = 103$ mm, $p = 350$ kg, $P = 941$ kg. Das Gewicht des Bleicylinders betrug 2,948 kg. Sofort nach dem Versuche wird er heruntergenommen und in vertikaler Lage aufgehängt, worauf in seine Höhlung Wasser gegossen wird, dessen Temperatur vermittelst eines Thermometers bestimmt wird. Wenn man genügend lange die Temperatur des erkaltenden Cylinders beobachtet, so kann man berechnen, wie hoch seine Temperatur unmittelbar nach dem Zusammenstoſs war und hieraus die Wärmemenge q, die in ihm frei wurde. Durch solche Versuche fand Hirn

$$E = 425{,}2 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{groſse Kalorien}}.$$

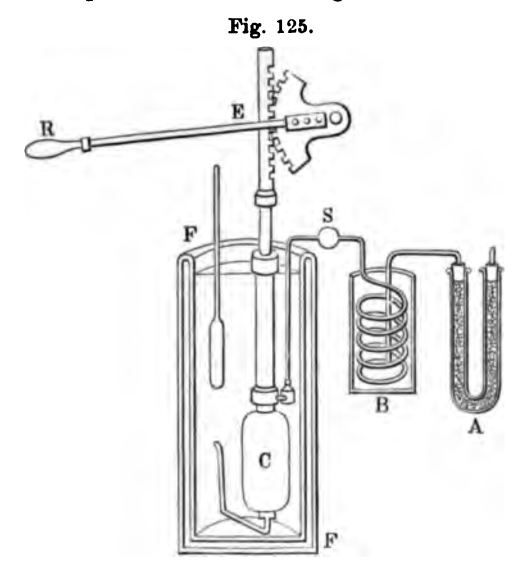
V. **Methode der Kompression der Gase.** Bei der isothermischen Kompression der Gase vom Volumen v_1 bis zum Volumen v_2 und vom Drucke p_1 bis zum Drucke p_2 bei der Temperatur t, wobei $p_1 v_1 = p_2 v_2$ ist, wird, wie wir sahen (Bd. I), die Arbeit

$$r = p_2 v_2 \, lg \frac{p_2}{p_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (14)$$

geleistet.

Drückt man v_2 in Kubikmetern, p_2 in Kilogrammen pro Quadratmeter Oberfläche aus, so erhält man r in Kilogramm-Metern. Die Ableitung der Formel (14) wird weiter unten wiederholt werden. Als Resultat der bei der Kompression des Gases geleisteten Arbeit tritt die ihr äquivalente Wärmemenge q auf, die im Gase selbst frei wird. Joule benutzte diese Thatsache zur Bestimmung von E durch Berechnung von r und durch Messung von q. Der von ihm verwandte Apparat ist in Fig. 125 abgebildet. In das cylindrische Kupfergefäfs C wird vermittelst einer Druckpumpe, die durch eine Handhabe ER in Betrieb gesetzt wird, Luft eingeprefst. Die Luft streicht zuerst durch die Trockenvorrichtung A und das Schlangenrohr B, das sich in einem Gefäfs mit Wasser, dessen Temperatur vermittelst eines Thermometers gemessen wird, befindet. Der Cylinder C befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Kalorimeter, dessen Temperatur gleichfalls vermittelst eines Thermometers gemessen wird. Ungefähr 300 schnelle Bewegungen der Druckpumpe genügten, um den Luftdruck in C ungefähr bis auf 22 Atmosphären zu steigern. Dann ist in Formel (14) $p_2 = 22{,}103\,34$ kg pro Quadratmeter Oberfläche; v_2 gleich dem Rauminhalt des Gefäfses C in Kubikmetern. Bei den Versuchen Joules war $v_2 = 0{,}002\,232$; folglich wird die Arbeit r nach der Formel

Fig. 125.



$$r = 22{,}103\,34 \,.\, 0{,}002\,232 \, lg\, 22$$

berechnet. Die dieser Arbeit äquivalente Wärmemenge erhält man aus der beobachteten Erhöhung der Temperatur im Kalorimeter. Auf diese Weise erhielt Joule als Mittel aus einer Reihe von Versuchen:

$$E = 797 \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 436{,}1 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Die Temperaturerhöhung im Kalorimeter betrug den Bruchteil eines Grades Fahrenheit und konnte man daher die Kompression des Gases als isothermisch ansehen und von Formel (14) Gebrauch machen. Joule stellte auch Versuche entgegengesetzter Art an, indem er das Fallen der Temperatur beim Entweichen von vorher im Cylinder C komprimierter Luft beobachtete. Dann ist r die Arbeit des auf Kosten der Wärme des Kalorimeters sich ausdehnenden Gases. Verschiedene Versuche, die sich durch den Grad der vorhergehenden Kompression des Gases voneinander unterschieden, ergaben die wenig übereinstimmenden Zahlen $E = 449{,}8 — 446{,}5 — 416{,}8$.

VI. Methoden der Kapillarröhren. Das Durchpressen von Flüssigkeiten durch Kapillarröhren erfordert einen gewissen Arbeitsaufwand zur Überwindung der Reibung in den Röhren, in denen eine äquivalente Wärmemenge frei wird. Joule hob und senkte in einem mit Wasser gefüllten, innen cylindrischen Kalorimeter einen Kolben, der von vielen vertikal gerichteten Kapillarröhren durchsetzt war. Durch Messung der aufgewandten Arbeit und der Erwärmung des Kalorimeters erhielt Joule

$$E = 770 \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 424{,}6 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Ähnliche Versuche von Hirn ergaben $E = 432{,}0$.

VII. Methode der elektrodynamischen Induktion. Wenn ein Leiter der Elektrizität, z. B. ein Metallkörper, in einem Magnetfelde, d. h. in einem Raume, in welchem magnetische Kräfte wirken, bewegt wird, so entstehen in diesem Körper elektrische Ströme, welche eine besondere Form der Energie, die sofort in Wärme übergeht, darstellen. Die Wärmequelle ist hier die Arbeit, die auf die Bewegung des Leiters, d. h. auf die Überwindung der Wechselwirkung zwischen den entstehenden (induzierten) elektrischen Strömen und dem Magnetfelde verwandt werden mufs; diese Wechselwirkung tritt auf als Kraft, die bestrebt ist, den Leiter in der seiner thatsächlichen Bewegung entgegengesetzten Richtung zu bewegen. Joule drehte eine auf einen Eisenkern aufgewundene geschlossene Drahtspule in einem zwischen den Polen eines Elektromagneten befindlichen Kalorimeter. Die Arbeit wurde in gleicher Weise, wie es bei den Reibungsversuchen (S. 418, Fig. 117) geschah, durch sinkende Gewichte, welche die Rolle in Rotation versetzten, gemessen. Nach Anbringung einer Reihe von Korrektionen, auf die wir nicht näher eingehen wollen, erhielt Joule nach dieser Methode

$$E = 838 \frac{\text{Fufspfund}}{\text{engl. Kalorien}} = 459{,}62 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Diese Zahl ist höchst wahrscheinlich das **Ergebnis der ersten experimentellen Bestimmung** der Gröfse E (zuerst veröffentlicht am 21. August 1843).

Später machte Violle von derselben Methode Gebrauch: eine Kupferscheibe rotierte im Kalorimeter zwischen den Polen eines Elektromagneten. Er fand für E Werte zwischen 434,9 und 437,4. In neuester Zeit ergaben d'Arsonvals Versuche Werte, die zwischen 421 und 427 schwanken.

Hierher gehört auch die von L. Weber (1895) angegebene Methode, in welcher die durch ein magnetisches Drehfeld in einem Kupfercylinder entwickelte Wärmemenge gemessen wird. Eine ähnliche Methode haben Baille und Fery (1898) vorgeschlagen.

VIII. **Methode der Erwärmung von Leitern durch den elektrischen Strom.** Wenn ein Strom, dessen Stromstärke gleich i ist, t Sekunden lang einen Leiter, dessen Widerstand gleich ϱ ist, durchfliefst, so leisten die elektrischen Kräfte im Leiter eine Arbeit r, die gleich ist

$$r = i^2 \varrho t \text{ Joule} = i^2 \varrho t \,.\, 10^7 \text{ Erg} \quad . \; . \; . \; . \quad (15)$$

wenn man i in Ampère und ϱ in Ohm ausdrückt. Bringt man den Leiter, dessen Widerstand ϱ in Ohm genau bekannt ist, in ein Kalorimeter und läfst durch ihn im Laufe einer bestimmten Zeit t einen elektrischen Strom fliefsen, dessen Stärke in Ampère gemessen wird, so kann man die verbrauchte Arbeit r berechnen. Das Kalorimeter zeigt uns die derselben äquivalente Wärmemenge an und giebt uns dadurch die Möglichkeit E zu berechnen. Die ersten Bestimmungen nach dieser Methode wurden von Quintus Icilius ausgeführt. Sie ergaben einen ungenauen Wert ($E = 399{,}7$), da die Gröfse eines Ohm zu jener Zeit (1857) noch nicht genügend sicher festgestellt war.

Joule fand nach derselben Methode $E = 429{,}4$. Er benutzte ein Quecksilberthermometer, bezog die Kalorie auf 18,6° und nahm für das Ohm den von der Kommission der British Association gefundenen Wert an. Nach Anbringung der notwendigen Korrektionen, d. h. wenn man die Angaben des Quecksilberthermometers auf die des Luftthermometers reduziert und wenn man annimmt, dafs der Wert des von Joule benutzten Ohm 0,9862 des Wertes des neu bestimmten Ohm (Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 1,063 m Länge bei 0°) beträgt, so erhalten wir als korrigierten Wert Joules $E = 424{,}95$ für 18,6° und für die Breite von Manchester.

Weitere Bestimmungen wurden von H. F. Weber, Jahn, Dieterici, Griffiths, sowie von Schuster und Gannon ausgeführt. Der der neuen Definition eines Ohm entsprechend korrigierte, von Weber gefundene Wert für E beträgt 422,33; er ist zu klein. Der von Jahn gefundene, gleichfalls entsprechend korrigierte Wert beträgt 430,00 (die Kalorie war auf 16° bezogen).

Sehr sorgfältige Bestimmungen führte **Dieterici** aus, der, ebenso wie **Jahn**, ein Eiskalorimeter benutzte. Die Wärmeeinheit bestimmte er aus der Eismenge, die bei 0° geschmolzen wurde. Nimmt man die Wärmekapazität des Wassers bei 0° als Einheit an, so ist seine „mittlere Kalorie" gleich 1,0045. Er fand bei 0° für Berlin

$$E = 429{,}4 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}} \text{ oder } E = 42{,}13 \frac{\text{Megaerg}}{\text{kleine Kalorien}}.$$

Die sorgfältigsten Bestimmungen nach dieser Methode führten **Griffiths** (1893) und **Schuster** und **Gannon** (1895) aus; die Untersuchungen von **Griffiths** nahmen fünf Jahre in Anspruch. Er bezog die Kalorie auf 15° und fand für die Breite von Greenwich ($g = 981{,}17$)

$$E = 427{,}88 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Wir haben diese Arbeiten bereits S. 180 und 181 besprochen.

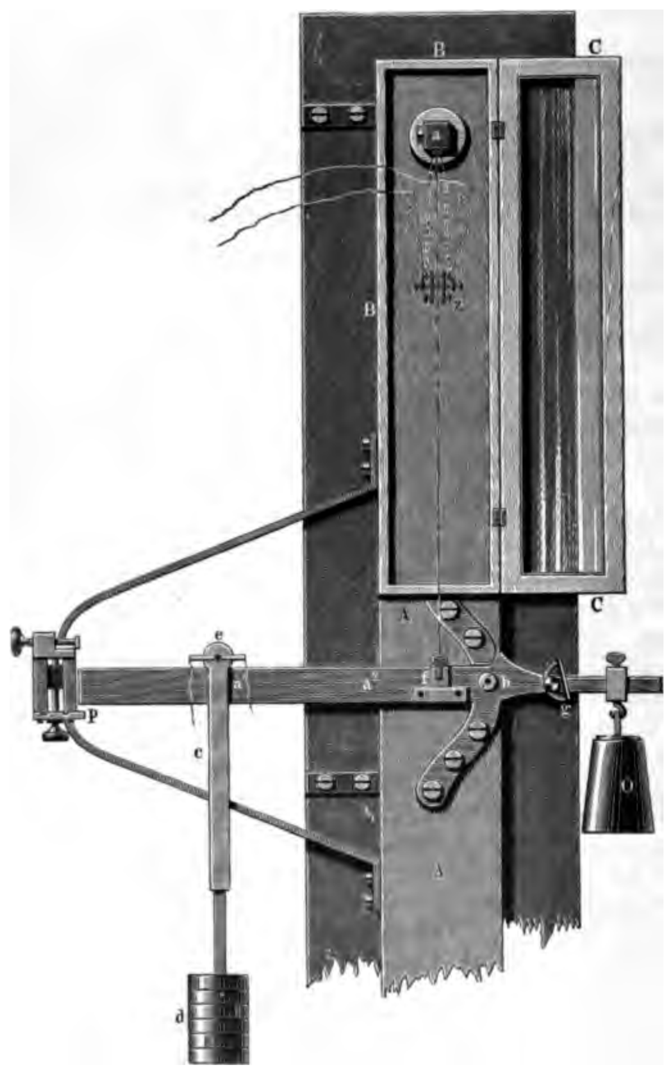
Favre und **Silbermann** fanden $E = 444{,}2$, indem sie die Arbeit r, die nach Formel (15) erhalten wird, mit der Wärme, die den chemischen Reaktionen in einem galvanischen Elemente entspricht, verglichen. Nach dieser Methode können keine zuverlässigen Werte erzielt werden.

IX. **Methode der Ausdehnung von Drähten.** Wenn ein metallischer Draht plötzlich ausgedehnt wird, so nimmt seine Temperatur ab. Wir werden weiter unten die Theorie dieser Erscheinung kennen lernen und die Formel, nach der die Temperaturerniedrigung berechnet wird, ableiten. **Edlund** führte eine Reihe von Versuchen aus, die in bemerkenswerter Weise das Gesetz der Äquivalenz von Wärme und Arbeit bestätigten. Zur Bestimmung von E sind sie weniger geeignet, obwohl **Edlund** aus seinen Bestimmungen auch den Wert von E berechnete.

Der Apparat von **Edlund** ist in Fig. 126 (a. f. S.) abgebildet. Der zum Versuche bestimmte Draht ist vertikal in einem Schranke ausgespannt, dessen Thür in der Abbildung geöffnet dargestellt ist. Das untere Ende f des Drahtes ist am Hebel $p\,g\,h$ befestigt; das Ende p des Hebels befindet sich über einem feststehenden Vorsprung, der sein Fallen aufhält. Längs des Hebels bewegt sich das Rad c, welches das Gewicht d trägt; vermittelst zweier Schnüre läfst sich aus einiger Entfernung das Gewicht von seiner Anfangsstellung (bei a'') zum Ende p des Hebels und umgekehrt verschieben. Die Drehungsachse des Hebels befindet sich in g; wenn das Gewicht d die Anfangsstellung einnimmt, so befindet es sich im Gleichgewicht mit dem Gegengewicht O, so dafs die Spannung des Drahtes gleich Null ist. Der Draht ist bei f vermittelst eines Stiftes am Hebel befestigt; zieht man den Stift heraus, so wird der Draht frei. Die Änderungen der Temperatur im

Draht werden mittels eines in der Zeichnung abgebildeten Thern elementes, dessen Konstruktion wir nicht näher beschreiben woll gemessen. Von letzterem führten zwei Drähte zu einem Galvanomet

Fig. 126.



dessen Ausschlag mittels Fernrohr und Skala abgelesen **wurden. W: können diese Ausschläge als Mafs der im** Draht **freigewordenen od**e verschwundenen Wärmemenge ansehen.

Die Äquivalenz von Wärme und Arbeit wird durch folgende Ve

suche bewiesen: 1. Das Gewicht d wird schnell von a'' nach p verschoben; der Temperaturabnahme im Draht entspricht der Ausschlag u (in Skalenteilen) des Galvanometers. 2. Das Gewicht d wird von p nach a'' verschoben; der dadurch bewirkten Temperaturzunahme im Draht entspricht der Ausschlag $-u'$. Der Theorie nach müfste $u' = u$ sein; infolge der unvermeidlichen Beobachtungsfehler erhält man jedoch nicht vollkommen übereinstimmende Zahlen und wollen wir daher $\frac{1}{2}(u + u')$ als Mafs der Erwärmung des Drahtes infolge seiner Zusammenziehung bei der Verschiebung des Gewichtes d von p nach a'' annehmen. Hierbei mufs der Draht eine Arbeit r leisten, die dem Produkt aus der Schwere p dieses Gewichtes und der Verlängerung λ des Drahtes gleich ist; somit ist $r = p\lambda$. Es ist nun die Verlängerung λ proportional dem Gewicht p und somit $r = cp^2$, wo c ein Proportionalitätsfaktor ist. 3. Das Gewicht d wird an das Hebelende p verschoben; sobald der Draht die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, zieht man den Stift bei f heraus, so dafs sich der Draht plötzlich zusammenzieht, ohne irgend welche Arbeit zu leisten. Er erwärmt sich dabei stärker als beim zweiten Versuche und man erhält einen grofsen Ausschlag U. Die Differenz $U - \frac{1}{2}(u + u')$ ist offenbar ein Mafs für die zur Leistung der Arbeit $r = cp^2$ verbrauchte Wärme. Hieraus folgt, dafs für verschiedene p das Verhältnis zwischen den Gröfsen $U - \frac{1}{2}(u + u')$ und p^2 konstant sein mufs, was auch, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, sich experimentell bestätigt:

p	u	u'	U	$\frac{U - \frac{1}{2}(u + u')}{p^2}$
11,848	46,5	46,0	96,5	0,66
6,665	29,3	27,1	41,6	0,67
8,393	33,9	33,2	54,5	0,61
10,242	42,2	42,2	74,0	0,68
10,758	56,0	54,7	116,0	0,70

Auf diese Weise konnte die Äquivalenz von Wärme und Arbeit bei diesem so komplizierten Vorgang bestätigt werden.

In einer späteren Arbeit gelang es Edlund, die wahre Änderung der Temperatur des Drahtes und folglich auch die im Draht frei werdende oder verschwindende Wärmemenge zu bestimmen. Da ihm die Verlängerung λ des Drahtes bekannt war, bestimmte er die Arbeit r und konnte dann E berechnen.

Drähte aus verschiedenem Material ergaben:

Silber: $E = 444$; Kupfer: $E = 430$;

$$\text{Messing: } E = 428 \frac{\text{Kilogramm-Meter}}{\text{grofse Kalorien}}.$$

Dieses Resultat kann als vorzüglich bezeichnet werden, wenn man die Schwierigkeit, die sehr geringen Änderungen der Temperatur im Draht zu messen, berücksichtigt.

X. Methode des Verbrauchs von Wärme zur Leistung von Arbeit. Hirn hat eine bemerkenswerte Bestimmung des Wärmeverlustes, der bei der Leistung von Arbeit im Cylinder einer Dampfmaschine stattfindet, ausgeführt. Bei der Prüfung von Maschinen von 100 und mehr Pferdekräften bestimmte Hirn die von ihnen geleistete Arbeit r vermittelst einer Vorrichtung, die unter dem Namen des Wattschen Indikators bekannt ist. Um die zu dieser Arbeitsleistung verbrauchte Wärmemenge q zu finden, bestimmte er die Wärmemenge Q, welche vom Dampf im Kessel erhalten wird, die Wärmemenge q_1, die durch Strahlung und Leitung verloren geht und die Wärmemenge q_2, die an den Kondensator abgegeben wird. In diesem Falle ist das gesuchte $q = Q - q_1 - q_2$. Eine so komplizierte Bestimmungsmethode konnte keine genauen Resultate ergeben. Als Mittel aus allen Bestimmungen erhielt er $E = 398$, während Clausius aus einem früher publizierten Teile der Beobachtungen Hirns die Zahl $E = 413$ als Mittel berechnete. Die Versuche von Schröter bewiesen, dafs man mit den gegenwärtig zu Gebote stehenden Hülfsmitteln auch genauere Werte für E erhalten kann, falls man die Versuche mit Kältemaschinen anstellt, in denen die Differenz zwischen der Wärmemenge Q, die an den Kondensator abgegeben wird, und der Wärmemenge Q', die dem abzukühlenden Körper (Refrigerator) entzogen wird. der verbrauchten Arbeit äquivalent sein mufs.

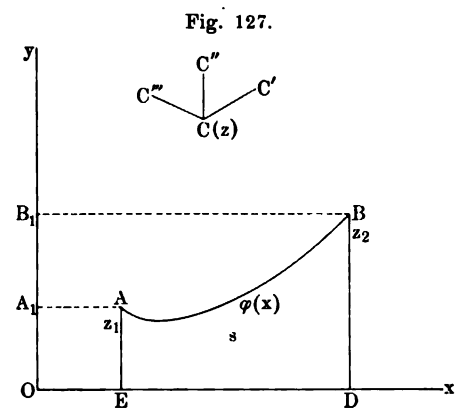
§ 4. Über die Ausdrücke von der Form $Xdx + Ydy$, wo X und Y Funktionen von x und y sind. In der Thermodynamik begegnen wir beständig Binomen oder, im allgemeinen Falle, Polynomen besonderer Art. Für Anfänger auf dem Gebiete der Thermodynamik bietet ein richtiges Verstehen des Sinnes und der Eigenschaften derartiger Ausdrücke einige Schwierigkeiten. Die Mifsverständnisse, die infolgedessen entstehen können und auch in der That entstanden, veranlafsten Clausius, der Gesamtausgabe seiner Abhandlungen ein besonderes Kapitel vorauszuschicken, in dem die Eigenschaften der erwähnten Ausdrücke erklärt werden.

Nehmen wir an, es seien x und y zwei unabhängige Veränderliche. dx und dy ihre unendlich kleinen Zunahmen, X und Y Funktionen von x und y. Es giebt zweierlei Ausdrücke von der Form $Xdx + Ydy$, die sich sowohl ihrem Sinne als auch ihren Eigenschaften nach scharf voneinander unterscheiden.

A. Das Differential der Funktion zweier Veränderlichen. Angenommen, es sei eine gewisse Gröfse z eine eindeutige Funktion

zweier unabhängiger Veränderlichen x und y; man kann dann schreiben $z = f(x, y)$. Nehmen wir nun Koordinatenachsen und die Gröfsen x und y als Zahlenwerte der Koordinaten der Punkte. Jedem Punkte C (Fig. 127) der Ebene entsprechen bestimmte Werte für x und y, und folglich auch ein bestimmter Wert für z, so dafs man von den Werten der Gröfse z in verschiedenen Punkten der Ebene sprechen kann. Das vollständige Differential dz kann man in folgender Form hinschreiben:

Fig. 127.



$$dz = Xdx + Ydy \quad \dots\dots \quad (16)$$

wo X und Y zwei Funktionen von x und von y sind, die der Bedingung

$$\frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx} \quad \dots\dots \quad (16,a)$$

genügen. Jeder unendlich kleinen Verschiebung CC' in der Ebene entspricht ein bestimmter Wert dz, welcher der Differenz der Werte der Gröfse z für die Punkte C' und C gleich ist. Die Gröfse dz ist von den vier Gröfsen x, y, dx und dy abhängig, von denen die beiden ersten die Koordinaten des Anfangspunktes der Linie CC', die beiden anderen die Projektionen dieser Linie sind. Den verschieden gerichteten Linien CC', CC'', CC''' u. s. w. entsprechen gleiche x und y, jedoch verschiedene dx und dy, und folglich auch verschiedene dz. Nehmen wir an, die Gröfse z habe in den Punkten A und B die Werte z_1 und z_2; verbinden wir diese Punkte durch eine Kurve, die wir in Gedanken in Elemente zerlegen. Jedem Element entspricht ein bestimmter Wert der Gröfse dz. Nehmen wir die Summe dieser Gröfsen dz für alle Elemente der Kurve AB und bezeichnen wir sie symbolisch mit

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy).$$

Wie auch immer die Kurve AB gestaltet sein mag, der Betrag des Integrals wird immer gleich sein

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (Xdx + Ydy) =$$

$$= z_2 - z_1 = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) \quad \dots\dots \quad (17)$$

d. h. es ist gleich der Differenz der Werte der Gröfse z in den Endpunkten B und A.

Der Wert des Integrals $\int_A^B dz$ ist unabhängig vom Wege, auf dem wir vom Punkte A zum Punkte B gelangen. Dieses ist verständlich, da die Summe der Änderungen (dz) der Gröfse z immer gleich ist der vollständigen Änderung $z_2 - z_1$. Um das Integral Ω zu berechnen, müssen wir die Gleichung $y = \varphi(x)$ der Kurve AB nehmen, für y die Gröfse $\varphi(x)$ in X und Y einsetzen und aufserdem $dy = \varphi'(x)\,dx$ setzen. Dann erhält man für Ω einen Ausdruck von der Form

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x)\,dx = f(x_2, y_2) - f(x_1, y_1) =$$
$$= f[x_2, \varphi(x_2)] - f[x_1, \varphi(x_1)] \quad \ldots \ldots \quad (18)$$

wo x_1 und x_2 die Koordinaten der Punkte A und B sind. Somit ist Ω unabhängig von der Form der Funktion $\varphi(x)$, die übrigens nicht ganz willkürlich ist, da die Kurve $y = \varphi(x)$ durch die Punkte A und B gehen mufs, so dafs $\varphi(x_1)$ und $\varphi(x_2)$ immer die gleichen Werte haben, die den Koordinaten der Punkte A und B entsprechen.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dafs längs einer geschlossenen Linie

$$\int dz = \int (X\,dx + Y\,dy) = 0 \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

B. Eine unendlich kleine Gröfse von der Form $X\,dx + Y\,dy$. Nehmen wir zwei ganz beliebige, eindeutige Funktionen X und Y zweier unabhängiger Veränderlichen x und y, deren Differentiale dx und dy sind. Bilden wir das Binom $X\,dx + Y\,dy$; dasselbe ist eine unendlich kleine Gröfse, die wir symbolisch mit dz bezeichnen können, so dafs wir, analog (16), erhalten:

$$dz = X\,dx + Y\,dy \quad \ldots \ldots \ldots \quad (20)$$

Da die Funktionen X und Y willkürlich gewählt sind, so ist im allgemeinen Falle:

$$\frac{dX}{dy} \gtrless \frac{dY}{dx} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

Der Unterschied zwischen (16) und (20) ist vor allem der, dafs im letzteren Falle z keine Funktion von x und y ist, denn wäre z eine solche Funktion und der Ausdruck (20) ihr Differential, so erhielten wir statt (21) unbedingt die Gleichung (16, a). Wenn z keine Funktion von x und y ist, so kann man auch nicht vom Werte z in einem bestimmten Punkte der Ebene reden, welchem die gegebenen Koordinaten x und y entsprechen. Dagegen entspricht aber

jeder unendlich kurzen Linie CC'', die in der Ebene liegt, ein bestimmter Wert der unendlich kleinen Gröfse dz, denn, wie früher, bestimmen die Koordinaten x und y des Anfangspunktes der Linie CC' die Gröfsen X und Y; ferner sind die Projektionen der Linie CC' gleich dx und dy, so dafs dz eindeutig bestimmt ist, wenn die Lage in der Ebene, die Richtung und Länge der Linie CC' gegeben sind. Die Kurve AB, welche die zwei Punkte A und B miteinander verbindet, wollen wir in Elemente zerlegen; jedem Elemente entspricht ein bestimmter Wert der Gröfse dz. Die Summe Ω dieser Werte ist eine gewisse Gröfse, die wir mit z bezeichnen können, so dafs

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (X dx + Y dy) = z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Um z zu berechnen, können wir, wie früher, in X und Y einsetzen: $y = \varphi(x)$, und statt dy die Gröfse $\varphi'(x)\,dx$, wobei $y = \varphi(x)$ die Gleichung der Kurve AB ist. Dann wird, analog (18)

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} F(x)\,dx = z \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, dafs der Wert dieses Integrals von der Gestalt der die Punkte AB verbindenden Kurve, d. h. von der Funktion $y = \varphi(x)$ abhängig ist. Hieraus folgt, dafs das Integral Ω längs einer geschlossenen Linie im allgemeinen einen gewissen Wert z_0 hat, der nicht gleich 0 ist. Längs einer geschlossenen Linie ist

$$\int dz = \int (X dx + Y dy) = z_0 \gtrless 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

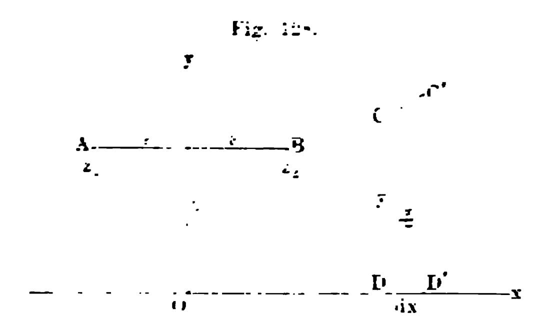
Wir halten es für nützlich, das Gesagte an einem speziellen Falle zu erläutern, wobei wir beispielsweise zunächst annehmen, dafs $z = xy^2$, $dz = y^2 dx + 2xy\,dy$. Nehmen wir die Punkte A und B (Fig. 128 a. f. S.) mit den Koordinaten $(-a, b)$ und $(+a, b)$; für diese Punkte ist $z_1 = -ab^2$, $z_2 = ab^2$, so dafs für jede Kurve, welche die Punkte A und B verbindet, $\Omega = 2ab^2$ sein mufs. Wir empfehlen dieses für die Gerade AB ($y = b$, $dy = 0$) und für die gebrochene Linie AOB durchzurechnen; letztere kann man in zwei Linien AO und OB, deren Gleichungen $y = \pm \frac{b}{a} x$ sind, zerlegen. Es ist leicht ersichtlich, dafs wir für jede Kurve $y = \varphi(x)$, welche durch A und B geht, $dz = d\{x[\varphi(x)]^2\}$ erhalten, so dafs

$$\Omega = x_2[\varphi(x_2)]^2 - x_1[\varphi(x_1)]^2 = x_2 y_2^2 - x_1 y_1^2 = 2ab^2.$$

Streichen wir den Faktor 2 im zweiten Gliede des Ausdrucks dz, so erhalten wir die unendlich kleine Gröfse $dz = y^2 dx + xy\,dy$, welche bereits kein Differential irgend einer Funktion der Gröfsen x und y dar-

steht. Man kann sich leicht davon überzeugen, dafs das Integral Ω längs der Geraden AB genommen gleich $2ab^2$ ist, während das längs der Linie AOB genommene Integral $\frac{4}{3}ab^2$ beträgt, so dafs das Integral längs der geschlossenen Linie $ABOA$ gleich $\frac{2}{3}ab^2$ ist.

Fig. 128.



Gröfsen von der Form (20) begegnen wir beständig in der Mathematik, und wir haben nur allbekannte Beispiele, von denen das einfachste der Ausdruck für das sogenannte Flächendifferential $ds = ydx$ ist, verallgemeinert. Eine Gröfse s als Funktion von x und y existiert hier nicht, und hat es daher absolut gar keinen Sinn, von dem Werte s in einem gegebenen Punkt zu sprechen. Dafür entspricht jeder unendlich kleinen Linie CC' (Fig. 128) ein bestimmtes ds, das eine einfache geometrische Bedeutung hat; es ist gleich der Fläche $CC'D'D$. Das Integral $\Omega = \int_A^B y\,dx = s$ ist gleich der Fläche $ABDE$ (Fig. 127); seine Gröfse hängt von der Form der die Punkte A und B verbindenden Kurve ab. Das Integral längs der geschlossenen Linie ist nicht gleich Null; es ist gleich der Fläche der von dieser Linie begrenzten Figur. Einen ganz anderen Charakter hat die Gröfse $dz = ydx + xdy = d(xy)$, das Differential der Funktion $z = xy$. Jedem Punkte entspricht ein bestimmtes z, das einen einfachen geometrischen Wert hat. In A (Fig. 127) ist es gleich $z_1 = x_1 y_1 =$ Fläche $A_1 A E O A_1$; in B ist es gleich $z_2 = x_2 y_2 =$ Fläche $B_1 B D O B_1$. Das Integral

$$\Omega = \int_A^B dz = \int_A^B (y\,dx + x\,dy) = \text{Fläche } B_1 B D E A A_1 B_1$$

ist unabhängig von der Form der Kurve, längs der wir von A nach B gelangten; das Integral längs einer geschlossenen Kurve ist gleich Null.

Wie erwähnt, werden wir in der Thermodynamik beständig mit unendlich kleinen Gröfsen von der Form $dz = Xdx + Ydy$ zu thun haben, wo X und Y der Ungleichheit (21) genügen. Da die Gröfsen dz keine Differentiale einer Funktion von x und y darstellen, so ist vorgeschlagen worden, den Buchstaben d in dz durch ein besonderes Abzeichen kenntlich zu machen. Doch dürfte dies wohl kaum notwendig sein, eben weil jene Gröfsen dz vollkommen analog sind verschiedenen in der Mathematik vorkommenden Gröfsen, die nicht nur durch ds, dS, dv u. s. w. dargestellt, sondern auch als Differentiale bezeichnet werden. Man spricht von dem Differential eines Kurvenbogens, einer Oberfläche, eines Volumens u. s. w. Wir sind daher wohl berechtigt, jene thermodynamischen Gröfsen nicht nur auf die erwähnte Weise darzustellen, sondern auch als „Differentiale" zu bezeichnen, ohne befürchten zu müssen, Mifsverständnisse hervorzurufen.

§ 5. Die den Zustand einer Substanz bestimmenden Gröfsen. Vor Gibbs betrachtete man in der Thermodynamik fast ausschliefslich chemisch homogene Körper, die jedoch in physikalischer Hinsicht auch nicht homogen, d. h. teils fest, teils flüssig, teils dampfförmig u. s. w. sein konnten. Die aufserordentliche Bedeutung der Gibbsschen Arbeiten beruht auf der Anwendung thermodynamischer Methoden auf solche Systeme, die auch chemisch nicht homogene Teile enthalten. Wir wollen zuerst einen chemisch homogenen Körper betrachten und im allgemeinen voraussetzen, dafs wir es mit einer Gewichtseinheit, z. B. mit einem Kilogramm einer bestimmten Substanz, zu thun haben.

Der physikalische Zustand eines solchen „Körpers" wird durch zwei voneinander unabhängige Gröfsen bestimmt, die wir im allgemeinen Falle mit x und y bezeichnen wollen. Wir setzen voraus, dafs durch diese Gröfsen der physikalische Zustand im gebräuchlichen Sinne des Wortes bestimmt wird, d. h. soweit er z. B. in einem speziellen Falle durch die Gröfsen $x = p$ und $y = t$ (äufserer Druck und Temperatur) bestimmt wird. Der elektrische und der magnetische Zustand, die Anwesenheit irgend welcher besonderer äufserer Kräfte, die auf den Körper einwirken, sowie innere, wenn auch stationäre Bewegungen werden durch die Gröfsen x und y nicht bestimmt.

Jede Funktion z, die vom Zustande des Körpers abhängt, nannten wir (Bd. I) eine Zustandsfunktion. Sie kann als Funktion von x und y betrachtet werden. Wenn wir den Differentialquotienten der Gröfse z nach der einen der beiden unabhängigen Veränderlichen hinschreiben, müssen wir deutlich angeben, welche Gröfse als zweite unabhängige Veränderliche genommen ist. Angenommen, es seien in einem Falle x und y, in einem anderen Falle x und η die beiden unabhängigen Veränderlichen. In

beiden Fällen erhalten wir den Differentialquotienten $\frac{\partial z}{\partial x}$; es ist jedoch im ersten Falle dz die Änderung der Gröfse z, bewirkt durch die Änderung der Veränderlichen x unter der Bedingung $y = Const$; im zweiten Falle aber unter der Bedingung $\eta = Const$. Der Deutlichkeit wegen werden wir in allen Fällen, in denen Mifsverständnisse möglich sind, die Ausdrücke

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\eta$$

anwenden und die Angabe der anderen, konstant bleibenden Veränderlichen nur dann fortlassen, wenn ein Mifsverständnis ausgeschlossen ist.

Von besonderem Interesse ist der Fall, wenn die unabhängigen Veränderlichen zwei von folgenden drei Gröfsen

$$v \quad p \quad t$$

sind, wo v das Volumen, p den Druck und t die Temperatur bedeutet. Die letzte Gröfse erscheint in diesem Falle als Zustandsfunktion, d. h. als Funktion der beiden anderen.

Wir erhalten auf diese Weise drei Funktionen

$$v = f_1(p, t), \qquad p = f_2(v, t), \qquad t = f_3(v, p) \quad . \quad . \quad (25)$$

welche man als verschiedene Formen ein und derselben Zustandsgleichung

$$F(v, p, t) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25, a)$$

eines gegebenen Körpers ansehen kann.

Die drei Funktionen (25) ergeben die sechs Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \quad \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \quad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p \quad \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v.$$

Diese sechs Differentialquotienten sind paarweise einander reciprok, wie z. B.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = 1 : \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t,$$

denn bei beiden Brüchen haben wir es mit demselben Paar der zu einander in Beziehung stehenden Änderungen ∂v und ∂p der Gröfsen v und p zu thun, die bei $t = Const$ stattfinden. In gleicher Weise ist der zweite der sechs Differentialquotienten dem umgekehrten fünften und der vierte dem umgekehrten sechsten gleich. Es bleiben somit drei vollständige Differentialquotienten nach, und wir wollen als solche folgende wählen

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \quad \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Zwischen ihnen besteht jedoch ein einfacher Zusammenhang. Es ist

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt,$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt.$$

Setzen wir $p = Const$, dann ist $dp = 0$, und die beiden Gleichungen ergeben:

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt. \qquad 0 = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt.$$

Die Gröſsen dv und dt sind in beiden Gleichungen dieselben und beziehen sich auf den Fall, wo $p = Const$ ist, d. h. v und t sich bei konstantem äuſseren Druck ändern. Führen wir dv in die zweite Gleichung ein, kürzen wir dt und bringen wir das eine Glied auf die andere Seite, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = -\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$$

oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = -1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

eine Formel, die man leicht behalten kann und die sehr sonderbar erscheinen würde, falls man die Klammern und die Indexe fortlieſse. Setzt man die Werte (26) ein, so erhält man

$$\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v} = -1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Die Werte (26), welche durch Gleichung (28) zu einander in Beziehung gesetzt sind, haben eine bestimmte physikalische Bedeutung, nämlich:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p &= \alpha v_0 \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t &= -\beta v \\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v &= \gamma p_0 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

wo α der Koeffizient der Wärmeausdehnung, s. (18), S. 13), β der Kompressibilitätskoeffizient (Bd. I) und γ der ther-

mische **Druckkoeffizient**, s. (50). S. 138 ist. **Setzt man die Werte von (29) in (28) ein, so erhält man**

$$\alpha v_0 = \beta \gamma v p_0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

den Zusammenhang zwischen den drei Koeffizienten α, β und γ für alle Körper. So ist z. B. für Quecksilber bei 0^0 ($v = v_0$) und 760 mm $\alpha = 0{,}000\,18$, $\beta = 0{,}000\,03$, wenn man als Druckeinheit den Druck einer Atmosphäre nimmt. Nach Formel (30) erhält man $\gamma = \alpha : \beta = 60$; d. h. wenn man Hg von 0^0 bis 1^0 bei konstantem Volumen erwärmt, so mufs der äufsere Druck bis auf 60 Atmosphären steigen.

Die Formel (30) hatten wir auf elementarem Wege bereits in Bd. I abgeleitet und darauf hingewiesen, dafs in derselben v_0 das Volumen bei der Temperatur 0^0 und dem Druck p, p_0 den Druck bei 0^0 und bei dem Volumen v bedeuten, so dafs wir für ideale Gase die Gleichung $p v_0 = p_0 v$ haben.

Wir müssen uns daran gewöhnen, alle uns begegnenden Zustandsfunktionen und ihre Differentialquotienten eben als Zustandsfunktionen, d. h. als Funktionen zweier beliebiger, den Zustand eines Körpers bestimmenden Gröfsen zu betrachten. So ist z. B. αv_0 gleich dem Differentialquotienten einer Funktion von p und t; folglich erscheint αv_0 unmittelbar ebenfalls als Funktion von p und t. Eine derartige Vorstellung ist jedoch zu beschränkt: α ist eine Zustandsfunktion wie alle Gröfsen, die in Gleichung (30), welche sechs Zustandsfunktionen oder sechs Funktionen zweier Veränderlichen x und y miteinander verbindet, enthalten sind.

Als x und y kann man z. B. beliebige zwei von den drei Gröfsen v, p und t annehmen. Die verschiedenen Differentialquotienten einer beliebigen Zustandsfunktion z sind hierbei untereinander durch Gleichungen verbunden, von denen wir nur eine entwickeln wollen. Nehmen wir zuerst an $x = v$, $y = t$, und dann $x = p$, $y = t$; dann erhalten wir für dz zwei Ausdrücke

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t dv + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v dt = \left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_p dt.$$

Setzt man in den ersten Ausdruck $dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt$ ein, und vergleicht man die Koeffizienten bei dt in beiden Ausdrücken für dz, so erhält man die Gleichung

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_p = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_v + \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_t \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30, a)$$

deren Richtigkeit leicht und unmittelbar ersichtlich ist.

Wir hatten bisher vorausgesetzt, dafs wir es mit einem homogenen Körper, genauer ausgedrückt, mit der Gewichtseinheit eines chemisch

und physikalisch homogenen Stoffes zu thun haben. Der Zustand eines solchen Körpers wird allgemein durch die Zahlenwerte zweier, voneinander unabhängiger Variabeln x und y bestimmt. Unter einem System von Körpern oder kurz einem System wollen wir die Gesamtheit mehrerer Körper oder Stoffe verstehen, die allgemein in beliebigen relativen Quantitäten vorhanden sind und zwischen denen verschiedene physikalische oder chemische gegenseitige Beeinflussungen möglich sind. Der Zustand eines solchen Systems wird allgemein durch eine gröfsere Anzahl unabhängiger Variabeln definiert. Diese Variabeln werden zuweilen auch als Parameter bezeichnet.

§ 6. Umkehrbare und nicht umkehrbare Prozesse. Den Übergang eines Körpers oder eines Systems aus einem anfänglichen Zustande in einen neuen wollen wir Prozefs nennen; doch ist auch der Ausdruck Zustandsänderung gebräuchlich. Ändern sich die Parameter um unendlich kleine Gröfsen, bei einem einzelnen Körper z. B. um dx und dy, so sagen wir, es habe eine unendlich kleine Zustandsänderung oder ein unendlich kleiner Prozefs stattgefunden. Jeder endliche Prozefs kann als Gesamtheit einer unendlich grofsen Zahl unendlich kleiner, zeitlich aufeinander folgender Prozesse angesehen werden; man kann dieselben als Elementarprozesse bezeichnen.

Eine aufserordentlich wichtige Rolle spielt in der Thermodynamik die Einteilung der Prozesse in umkehrbare oder reversible und nicht umkehrbare oder irreversible. Es bietet ganz aufserordentliche Schwierigkeiten, in einfacher und zugleich umfassender Weise diese beiden Arten von Prozessen zu charakterisieren; vielleicht wird es erst bei weiterer Entwickelung der Wissenschaft gelingen, eine endgültige Formulierung für diese Charakteristik aufzustellen. Besonders für Anfänger bieten sich hier grofse Schwierigkeiten und die Möglichkeit zahlreicher Mifsverständnisse. Wir wollen zuerst Beispiele von umkehrbaren und nicht umkehrbaren Prozessen näher betrachten und dann erst versuchen, die erhaltenen Resultate zu verallgemeinern.

Umkehrbar nennen wir einen solchen Prozefs, der in beiden Richtungen durchlaufen werden kann, d. h. sowohl von einem Zustande A zu einem Zustande B, als auch umgekehrt von B zu A, wobei in beiden Fällen genau die gleichen Zwischenzustände, aber in umgekehrter Reihenfolge auftreten müssen.

Das endgültige Resultat zweier umkehrbarer Prozesse, von denen der zweite die Umkehrung des ersten darstellt, ist gleich Null, d. h. sämtliche Körper, welche bei den Prozessen irgend eine Rolle spielen und dabei irgend welchen Veränderungen unterworfen werden, müssen nach Ablauf der beiden Prozesse genau zu denjenigen ursprünglichen Zuständen zurückkehren, die sie am Anfang des ersten Prozesses be-

safsen. Durch zwei solche einander entgegengesetzte Prozesse wird in der Welt keine Veränderung hervorgerufen.

Damit ein endlicher Prozefs umkehrbar sei, müssen offenbar sämtliche Elementarprozesse, aus denen er besteht, umkehrbar sein. Ein endlicher Prozefs ist nicht umkehrbar, sobald ein noch so kleiner Teil desselben nicht umkehrbar ist.

Umkehrbar ist z. B. diejenige adiabatische Zustandsänderung eines idealen Gases, für welche die Poissonsche Gleichung $pv^k = Const$ gilt. Wird das Gas zuerst nach dem durch diese Gleichung ausgesprochenen Gesetze komprimiert und sodann wieder ausgedehnt so kehrt das Gas in seinen früheren Zustand zurück, und die von anderen Körpern geleistete Arbeit ist gleich Null. Der Vorgang kann so eingerichtet werden, dafs eben alles zum anfänglichen Zustande zurückkehrt.

Ein besonders typisches Beispiel eines nicht umkehrbaren Prozesses ist die plötzliche Ausdehnung eines Gases in einen benachbarten leeren Raum. Dieser Vorgang ist ebenfalls ein adiabatischer, wenn während der Ausdehnung kein Wärmeaustausch zwischen dem Gase und der Umgebung stattfindet. Zugleich ist der Vorgang auch ein isothermischer, wenigstens für ein ideales Gas. Er ist offenbar nicht umkehrbar, da wir das Gas nicht zu dem früheren Volumen bringen können, ohne neue Körper wirken zu lassen, welche teils die Volumenverkleinerung des Gases besorgen, teils die hierbei frei werdende Wärme dem Gase entziehen. Ist das Gas zu seinem ursprünglichen Zustande zurückgekehrt, so verbleiben dennoch Veränderungen in den anderen Körpern. Hierzu kommt nun aber noch ein wesentlicher Umstand: die Zwischenzustände, die das Gas bei der Kompression durchläuft, sind durchaus nicht identisch mit denjenigen während der Ausdehnung in den leeren Raum, denn bei dieser wurde fast momentan das ganze vergröfserte Volumen ausgefüllt, während der Druck an den verschiedenen Stellen des Volumens eine Zeitlang ein verschiedener war und sich erst allmählich, bei dem Ausströmen aus einer sehr kleinen Öffnung sogar recht langsam, ausglich.

Nach diesen allgemeinen Erörterungen und den angeführten beiden Beispielen wollen wir zu einer näheren Untersuchung der Bedingungen übergehen, unter welchen ein Prozefs umkehrbar oder nicht umkehrbar ist. Wir führen zuerst den Begriff des physikalischen Gleichgewichts ein, der sich auf einen beliebigen Prozefs beziehen kann und von dem der in der Mechanik betrachtete Begriff des Gleichgewichts einen speziellen, auf den Prozefs der Bewegung bezüglichen Fall bildet. Denken wir uns irgend einen physikalischen Vorgang, der mit einer Zustandsänderung eines oder mehrerer Körper (eines Systems) verknüpft ist. Dafs dieser Vorgang überhaupt stattfindet, mufs bestimmte Ursachen haben, die sich allgemein aus dem

augenblicklichen Zustande des Körpers odes des Systems erkennen lassen und in demselben begründet sind. Nehmen wir nun an, es sei dieser Zustand ein solcher, dafs jene Ursachen wegfallen. Der betreffende Vorgang wird dann nicht stattfinden, er wird zu einer Unmöglichkeit: es fehlt für ihn der zureichende Grund. In diesem Falle sagen wir, dafs sich der Körper oder das System in Bezug auf den betrachteten Vorgang im physikalischen Gleichgewichte befindet. Der physikalische Vorgang selbst kann als eine successive Annäherung an den Gleichgewichtszustand aufgefafst werden, und derselbe ist erreicht, wenn der Vorgang, wie man sich bildlich ausdrücken kann, „abgelaufen“ ist.

Eine Eigentümlichkeit der physikalischen Gleichgewichtszustände beruht in folgendem. Jedes mechanische Gleichgewicht erscheint uns, soweit wir in das innere Wesen rein mechanischer Vorgänge einzudringen vermögen, als ein rein statisches Gleichgewicht; ein physikalisches Gleichgewicht hat dagegen in vielen Fällen einen dynamischen Charakter, und wir hatten ja bereits vielfach Gelegenheit, von dynamischem Gleichgewicht zu sprechen. Einen solchen Charakter hat das Gleichgewicht, wenn der betreffende beobachtete Vorgang das Resultat zweier Vorgänge ist, die einander entgegengesetzt gerichtet sind und verschiedene Intensitäten besitzen. Werden die Intensitäten gleich, so wird das Resultat, d. h. der beobachtete physikalische Vorgang, verschwinden, und wir haben einen Fall von dynamischem Gleichgewicht. Hierher gehört das Wärme- oder Temperaturgleichgewicht zwischen benachbarten Körpern, das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf u. s. w.

Wir wollen nun zuerst annehmen, es sei ein einzelner, d. h. isolierter Körper, also etwa 1 kg eines bestimmten Stoffes gegeben. Es kann dies z. B. Wasserstoff, Quecksilber, Kupfer oder irgend ein anderer chemisch homogener Stoff sein; die einzelnen Teile desselben können aber in verschiedenen physikalischen Aggregatzuständen sich befinden, z. B. Eis und Wasser, Flüssigkeit und Dampf, oder in verschiedenen allotropischen Zuständen, z. B. weifser und roter Phosphor. Ein Teil des Stoffes kann dissociiert sein, wie dies z. B. bei Joddämpfen der Fall ist. Auch kann der Körper eine Lösung sein. Die Hauptsache ist, dafs der Körper isoliert sei, d. h., dafs keine Änderung seines Energievorrates stattfinden kann. In einem solchen Körper sind nun verschiedene physikalische Prozesse denkbar, z. B. Strömung der Wärme, Veränderung des Druckes in verschiedenen Teilen, Übergänge aus einem Aggregatzustande in den anderen, allotropische Verwandlungen, Dissociation Diffusion u. s. w. Jeder dieser denkbaren physikalischen Prozesse wird aber nur dann in Wirklichkeit vor sich gehen, wenn sich der Körper in Bezug auf diesen Prozefs nicht im Gleichgewicht befindet.

und zwar wird die Richtung des Prozesses stets eine solche sein, dafs eine Annäherung an den Gleichgewichtszustand stattfindet. In umgekehrter Richtung wird der Prozefs im isolierten Körper niemals verlaufen, und es ist wohl kaum nötig, dies durch Beispiele an den oben erwähnten Prozessen zu erläutern. Auf Grund dieser einfachen Überlegung gelangen wir zu folgendem wichtigen Resultat:

Alle physikalischen Prozesse, die in einem isolierten Körper vorgehen, kehren sich nie um, d. h. sie sind nicht umkehrbar, wenn wir an der Bedingung festhalten, dafs der Körper isoliert bleibe. Genau genommen schliefsen wir hierbei diejenigen Prozesse aus, bei denen die Trägheit eine Rolle spielt, d. h. bei denen ein Überschreiten des Gleichgewichtszustandes und dann ein Prozefs in umgekehrter Richtung stattfindet. Doch bezieht sich das Obige auch auf solche Prozesse, wenn dieselben, wie dies wohl meistens der Fall ist, allmählich erlöschen, die Amplituden der aufeinander folgenden, entgegengesetzt gerichteten Prozesse immer kleiner werden. Schliefsen wir rein mechanische und dabei reibungslose, also in der Natur gar nicht vorkommende Prozesse aus, so gilt das Obige unbeschränkt.

Es scheint, dafs alle nicht umkehrbaren Prozesse in dem isolierten Körper noch folgendes Merkmal besitzen. Wir hatten den Zustand eines Körpers durch gewisse Parameter bestimmt. Temperatur, Druck, Konzentration u. s. w. können die Rolle derartiger Parameter spielen. Wird der Zustand eines Körpers z. B. durch seine Temperatur t bestimmt, so setzen wir voraus, dafs diese Temperatur im gegebenen Moment eine genau definierbare Gröfse ist. Nun bemerken wir, dafs jedesmal, wenn in einem Körper der nicht umkehrbare Vorgang einer Wärmeströmung stattfindet, der Begriff der Temperatur dieses Körpers seinen Sinn verliert, da die verschiedenen Volumenelemente des Körpers eine unendliche Anzahl verschiedener Temperaturwerte besitzen. Ebenso ist der Druck während des nicht umkehrbaren Prozesses einer Druckausgleichung (Ausdehnung eines Gases in einen benachbarten leeren Raum) keine für den Körper eindeutig angebbare Gröfse. Der Zustand einer Lösung wird unter anderem durch ihre Konzentration bestimmt. Während des nicht umkehrbaren Vorganges einer Diffusion des gelösten Stoffes kann von einer bestimmten Konzentration der Lösung offenbar nicht gesprochen werden. So scheint es denn, dafs ganz allgemein bei jedem nicht umkehrbaren Vorgange wenigstens ein Parameter unbestimmt wird und als Charakteristik des Zustandes seinen Sinn verliert.

Wir wollen nun den allgemeinen Fall eines vollkommen beliebigen Systems von Körpern betrachten, in welchem die verschiedenartigsten physikalischen Prozesse denkbar sind. Es könnte scheinen, dafs man hierbei zwischen einem isolierten und einem nicht

isolierten System zu unterscheiden habe. Dies ist jedoch nicht richtig, wenn es sich darum handelt, die Bedingungen der Umkehrbarkeit physikalischer Prozesse aufzusuchen, denn wir nennen einen Prozefs nur dann umkehrbar, wenn, wie oben gesagt, nach Umkehrung des Prozesses alle Körper, die an ihm teilgenommen haben, zu ihren anfänglichen Zuständen zurückkehren. Würde also z. B. in das System von aufsen her ein positiver oder negativer Wärmestrom fliefsen, so müfsten diejenigen Körper, welche diesen Strom empfangen oder liefern, in das System mit einbezogen werden. Das System ist also jedenfalls als isoliert zu betrachten, d. h. es darf zwischen diesem System und der übrigen Welt kein Energieaustausch durch direkte Strömung in Form von Wärme, strahlender oder elektrischer Energie stattfinden. Dagegen können rein mechanische Wechselwirkungen zwischen dem System und der Aufsenwelt nicht ausgeschlossen werden. Befindet sich das System z. B. unter einem Drucke p, so mufs derselbe durch den gleichen Druck äufserer Körper, z. B. der Gefäfswände, unter denen wir uns einige beweglich denken können (Kolben), äquilibriert werden. Wir können daher p als einen von äufseren, dem betrachteten Systeme nicht zugehörigen Körpern ausgeübten Druck ansehen. Dieser Druck p kann auch eine veränderliche Gröfse sein. Eine Änderung von p ist aber nur möglich, wenn in jenen äufseren Körpern Veränderungen vor sich gehen: doch brauchen wir deswegen diese Körper nicht als zu dem System gehörig zu betrachten, da jene Änderungen z. B. kinematischer (Lagenänderungen), in allen Fällen aber jedenfalls rein mechanischer Natur sein können. Rein mechanische Vorgänge, welche also hier die Änderung der auf das betrachtete System von aufsen einwirkenden Kräfte hervorrufen, können aber stets in umkehrbarer Weise ausgeführt werden (s. weiter unten). Hieraus erhellt, dafs es nicht notwendig ist, jene äufseren Körper in das betrachtete System einzubeziehen.

Wir schliefsen nun genau wie oben. In dem System sind die verschiedenartigsten physikalischen Prozesse denkbar. Befindet sich das System in Bezug auf einen dieser Prozesse im Gleichgewicht, so findet der Prozefs nicht statt, da der zureichende Grund zu einem solchen fehlt. Befindet sich aber das System nicht im Gleichgewicht, so verläuft der Prozefs in der Richtung zum Gleichgewicht hin und ist nicht umkehrbar, d. h. wir können nicht den früheren Zustand des Systems herstellen, ohne dafs von aufsen her auf das System noch andere als rein mechanische Einwirkungen stattfinden. Wir wollen hervorheben, dafs es sich hierbei nur um physikalische, nicht aber um rein mechanische Vorgänge innerhalb des Systems handelt, da rein mechanische Vorgänge, wie erwähnt, stets umkehrbar sind.

Jeder physikalische Prozefs, der in einem Körpersystem

dadurch hervorgerufen wird, dafs das System sich in Bezug auf diesen Prozefs nicht im Gleichgewicht befindet, stellt einen nicht umkehrbaren Prozefs dar. Ein Kennzeichen dieser Prozesse besteht darin, dafs sie mit einer endlichen Geschwindigkeit vor sich gehen.

Es könnte scheinen, dafs ein derartiger Prozefs, der für das gesamte System nicht umkehrbar ist, für einen Teil desselben wohl umkehrbar sei. Es könnte z. B. geschehen, dafs ein Teil des Systems, nachdem es während des betrachteten nicht umkehrbaren Prozesses verschiedenen Änderungen unterworfen wurde, zum Schlufs des Prozesses seinen früheren Zustand wiedererlangt hat, während in anderen Teilen bleibende, endliche Veränderungen stattfanden. Es läfst sich jedoch zeigen, dafs in allen solchen Fällen der betrachtete Teil des Systems einem Prozefs unterworfen wurde, der nicht umkehrbar ist. Wir wollen dies an einem Beispiele erläutern. Es seien A, B, C drei Körper des Systems, die anfänglich die Temperaturen $t_1 > t_2 > t_3$ besitzen, z. B. 100°, 50° und 0°. Durch Berührung mit A werde der Körper B bis zu einer Temperatur t (z. B. 80°) erwärmt und sodann durch Berührung mit C wiederum bis t_2 (50°) abgekühlt. Der ganze Prozefs ist offenbar ein nicht umkehrbarer. Er ist aber auch für den Körper B, der am Schlufs des Prozesses seinen anfänglichen Zustand wiedererlangt hat, nicht umkehrbar, denn während der Erwärmung hatte B an der Berührungsfläche mit A die Temperatur t_1 (100°), bei der Abkühlung an der Berührungsfläche mit C die Temperatur t_3 (0°). Sowohl das Einströmen als auch das Ausströmen der Wärme sind nicht umkehrbare Vorgänge. Es ist leicht, weitere Beispiele anzuführen.

Bei jedem physikalischen Prozefs haben wir alle Körper zu betrachten, die bei diesem Prozefs eine Rolle spielen. In diesem Falle können wir offenbar sagen, dafs jeder physikalische Prozefs in einem isolierten System vor sich geht. Ein Prozefs, der in einem nicht isolierten System verläuft, kann offenbar stets als ein Teil eines vollständigen physikalischen Prozesses angesehen werden, der in einem isolierten System vor sich geht, von dem das gegebene System ein Teil ist. Ein Prozefs in einem nicht isolierten System könnte als Partialprozefs bezeichnet werden. Die Erwärmung und Abkühlung des Körpers B in dem obigen Beispiele würde also einen Partialprozefs darstellen. Wir können also wohl sagen: **Ist ein physikalischer Prozefs nicht umkehrbar, so sind alle Partialprozesse, aus denen er besteht, ebenfalls nicht umkehrbar.** Selbstverständlich darf man hierbei die räumlich voneinander getrennten Partialprozesse, die in den verschiedenen Teilen eines isolierten Systems gleichzeitig vor sich gehen, nicht mit den zeitlich aufeinander folgenden Teilen eines und desselben Prozesses verwechseln.

Wir sehen, dafs alle physikalischen Prozesse, während deren Verlauf das System sich in Bezug auf die Prozesse in endlicher Entfernung vom Gleichgewichtszustande befindet, nicht umkehrbar sind. Hieraus folgt, dafs ein Prozefs nur dann umkehrbar sein kann, wenn das System während des Prozesses in jedem Augenblick sich in Bezug auf diesen Prozefs im Gleichgewicht befindet oder, was im Grenzfalle auf dasselbe herauskommt, sich unendlich wenig vom Gleichgewichtszustande entfernt.

Da nun aber der Zustand des Gleichgewichts gerade derjenige ist, bei welchem der Prozefs nicht stattfindet, so ist es klar, dafs der umkehrbare Prozefs überhaupt nur dann stattfinden kann, wenn die Umstände, die den Zustand des Systems bedingen, geändert werden. Durch diese Änderungen darf sich das System aber nie um eine endliche Gröfse vom Zustande des Gleichgewichts entfernen. Hieraus folgt, dafs die Änderungen selbst unendlich langsam vor sich gehen müssen.

Ein physikalischer Prozefs kann nur dann umkehrbar sein, wenn er durch eine Reihenfolge von Zuständen repräsentiert wird, von denen jeder sich unendlich wenig von einem Gleichgewichtszustande in Bezug auf diesen Prozefs unterscheidet; ein umkehrbarer physikalischer Prozefs mufs unendlich langsam verlaufen. Soll ein solcher Prozefs in umgekehrter Richtung durchlaufen werden, so müssen die aufeinander folgenden Zustände des Systems sich nach der entgegengesetzten Richtung von den Gleichgewichtszuständen unendlich wenig unterscheiden. Wir ersehen aus dem Obigen, dafs ein umkehrbarer physikalischer Prozefs einen idealen Grenzfall darstellt, der praktisch nicht zu erreichen ist.

Wir wollen nun an einigen Beispielen zeigen, wie man sich die Entstehung umkehrbarer physikalischer Vorgänge denken kann.

I. Als erstes Beispiel nehmen wir den Prozefs der Erwärmung oder Abkühlung eines Körpers A von $t_1{}^0$ bis $t_2{}^0$ durch Zuströmen oder Abfliefsen von Wärme. Geschieht der Prozefs infolge Berührung oder Strahlung eines Körpers B, dessen Temperatur um eine endliche Gröfse von der des Körpers A verschieden ist, so befindet sich das System $A + B$ keinen Augenblick im Wärmegleichgewicht, und der Prozefs ist offenbar nicht umkehrbar. Damit die Temperatur des Körpers A sich in umkehrbarer Weise von $t_1{}^0$ bis $t_2{}^0$ ändere, müssen wir uns eine unendlich grofse Menge von Körpern B_1, B_2, B_3 ... B_n ... denken, deren Temperaturen sich successive unendlich wenig voneinander unterscheiden, so dafs im Grenzfalle alle Temperaturen zwischen t_1 und t_2 vorkommen. Bringen wir den Körper A nacheinander mit allen diesen Körpern in Berührung, so ändert sich seine Temperatur von t_1 bis t_2. Der Zustand des Systems unter-

scheidet sich in jedem Moment unendlich wenig vom Gleichgewichtszustande, und der ganze Prozefs ist umkehrbar; bringen wir den Körper A mit den Körpern B in umgekehrter Reihenfolge in Berührung, so verläuft der Prozefs in umgekehrter Richtung, und das Gesamtresultat beider Prozesse ist im Grenzfalle gleich Null.

II. Als zweites Beispiel wollen wir denjenigen Prozefs betrachten, welcher eintritt, wenn der Druck sich ändert. Der Anschaulichkeit wegen wollen wir annehmen, das System sei gasförmig, und von der Wirkung der Schwerkraft absehen. Es sind verschiedene Fälle denkbar, wo der Druck p_1 plötzlich ein ungleichförmiger wird. Es kann z. B. eine Gefäfswand plötzlich entfernt (zertrümmert) werden, während im Nebenraume ein anderer Druck p_2 (eventuell $p_2 = 0$, oder auch $p_2 > p_1$) herrscht. Es kann auch innerhalb des Systems eine Explosion stattfinden. In allen diesen Fällen herrscht zwar während des Prozesses in jedem Punkte ein bestimmter, mit der Zeit veränderlicher Druck; der Druck als Zustandsparameter des Systems hört aber auf, einen Sinn zu haben. Das System befindet sich in endlicher Entfernung vom Gleichgewichtszustande, und der Prozefs ist nicht umkehrbar.

Wesentlich dasselbe erhalten wir, wenn der äufsere Druck p_1, der auf das System wirkt, sich plötzlich um eine endliche Gröfse ändert. Das System sei z. B. an einer Stelle durch einen beweglichen Kolben begrenzt, dessen Masse vernachlässigt werden kann. Sinkt der äufsere Druck plötzlich von p_1 auf p_2, so dehnt sich das Gas aus; dicht am Kolben sinkt der Druck sofort bis p_2. Der innere Druck wird eine unbestimmte Gröfse und der Prozefs nicht umkehrbar. Die äufsere Arbeit r wird gleich

$$r = \int p_2 dv = p_2 (v_2 - v_1),$$

wenn v_1 das anfängliche, v_2 das Volumen am Ende des Prozesses bedeuten. Nur wenn der äufsere Druck sich stetig ändert, also gleichsam unendlich viele Drucke nacheinander wirken, wird der Vorgang ein umkehrbarer. Da sich die Drucke innerhalb des Systems sehr schnell ausgleichen, unvergleichlich schneller als Temperaturen, so kann der Prozefs praktisch mit ziemlich grofser Geschwindigkeit vor sich gehen. Die äufsere Arbeit r ist in diesem Falle gleich

$$r = \int_{v_1}^{v_2} p\, dv.$$

Nur bei einer umkehrbaren, unendlich kleinen Ausdehnung ist die elementare Arbeit $dr = pdv$. Bei der umkehrbaren Ausdehnung unterscheidet sich der Zustand des Systems in jedem Augenblicke unendlich wenig vom Zustande des Gleichgewichts.

Es ist leicht, dies Resultat auf den allgemeineren Fall auszudehnen, wo auf das System beliebige äufsere Kräfte einwirken, welche durch Kräfte, die von dem System ausgehen, im Gleichgewicht erhalten werden.

III. Betrachten wir nun den Prozefs des Verdampfens einer Flüssigkeit. Das aus Flüssigkeit und Dampf bestehende System befindet sich in Bezug auf diesen Prozefs im Gleichgewicht, wenn der Dampf gesättigt, d. h. eine ganz bestimmte Spannung besitzt, die bei gegebener Flüssigkeit eine Funktion der Temperatur ist. Verdampfung findet statt, wenn sich z. B. das Volumen v des Systems vergröfsert. Der Prozefs ist umkehrbar, wenn diese Vergröfserung unendlich langsam vor sich. Geht sie mit endlicher Geschwindigkeit vor sich, so entfernt sich das System, besonders wenn dem Dampfe ein indifferentes Gas (z. B. Luft) beigemischt ist, vom Gleichgewichtszustande, und der Prozefs wird zu einem nicht umkehrbaren.

IV. Die Auflösung eines festen Körpers in einer Flüssigkeit, z. B. eines Salzes in Wasser, ist nur dann ein umkehrbarer Vorgang, wenn die Lösung in jedem Augenblicke gesättigt ist. Der für gewöhnlich mit dem Namen „Auflösung“ bezeichnete Prozefs ist also stets ein nicht umkehrbarer. Er ist von dem selbständigen, an und für sich ebenfalls nicht umkehrbaren Prozesse der Diffusion des gelösten Stoffes in der Lösung begleitet. Hierbei wird die für den Zustand der Lösung charakteristische Gröfse, die Konzentration, ebenso unbestimmt wie bei den früheren Beispielen nicht umkehrbarer Prozesse die Temperatur oder der Druck.

Der Prozefs der Auflösung verläuft in umkehrbarer Weise, wenn wir folgendermafsen verfahren. Auf dem Boden eines hohen cylindrischen, mit einem beweglichen Kolben versehenen Gefäfses befinde sich z. B. trockenes Salz und über ihm Wasserdampf, dessen Spannung gleich sei derjenigen des Dampfes einer gesättigten Lösung bei der Temperatur des Systems. Nun werde der Kolben unendlich langsam herabgedrückt und zugleich die Temperatur des Gefäfses konstant erhalten. Es bildet sich eine gesättigte Lösung. Wird nun der Kolben wieder ebenso langsam gehoben, so kehrt das System zu seinem Anfangszustande zurück.

V. Nicht umkehrbar ist jeder Prozefs, bei welchem die Bewegung eines Körpers mit Reibung vor sich geht, also jede Bewegung auf der Oberfläche der Erde. Bei jeder solchen Bewegung findet Umwandlung von sichtbarer Bewegung in Wärme statt, und dieser Prozefs ist nicht umkehrbar. Bewegt sich der Körper gleichförmig, so sind die auf ihn einwirkenden äufseren Kräfte im Gleichgewicht mit der Reibung. Hieraus folgt, dafs das Gleichgewicht wohl eine notwendige, aber nicht eine allgemein genügende Bedingung ist für die Umkehrbarkeit eines Prozesses. Übrigens ist zu

bemerken, dafs im betrachteten Falle nur ein mechanisches Gleichgewicht, aber kein Wärmegleichgewicht vorhanden ist: die Temperatur des Körpers wird eine unbestimmte Gröfse. Es ist leicht einzusehen, dafs im Falle einer ungleichförmigen Bewegung infolge der Reibung auch die Geschwindigkeit v des Körpers eine unbestimmte wird, da jede Änderung von v an der Reibungsfläche eine gewisse Zeit braucht, um sich auf die anderen Teile des Körpers zu übertragen.

Nicht umkehrbar sind alle Diffusionsprozesse in festen, flüssigen und gasförmigen Körpern.

Soweit sich übersehen läfst, scheinen auch alle diejenigen Prozesse nicht umkehrbar zu sein, die durch einen Auslösungsvorgang eingeleitet werden. Man versteht darunter einen solchen Vorgang, der mit äufserst geringem Energieverbrauch zu stande kommt, seinem inneren Wesen nach mit dem eigentlichen Prozesse durchaus nicht verwandt ist und eigentlich nur dazu dient, ein Hindernis zu beseitigen, welches dem Zustandekommen eines Prozesses im Wege steht. Hierher gehören: Öffnen eines Hahnes, wodurch ein Gas oder das Wasser eines Reservoirs zum Ausfliefsen gebracht werden; Entladung eines Kondensators, z. B. einer Leidener Flasche; Schliefsung eines elektrischen Stromes; ein kleiner Funke oder eine Erschütterung, die eine Explosion hervorrufen; Entzündung eines brennbaren Stoffes u. s. w. In allen diesen Fällen sind die ausgelösten Prozesse nicht umkehrbar.

Ohne weiteres sieht man ein, dafs alle Prozesse, die von labilen Gleichgewichtszuständen ausgehen, nicht umkehrbar sind. Hierher gehört das Erstarren unterkühlter Flüssigkeiten und übersättigter Lösungen. Ferner die allotropische Umwandlung, wenn sie nicht bei der eigentlichen Umwandlungstemperatur vor sich geht, wie z. B. die Umwandlung von gewöhnlichem metallischen Zinn in die graue, pulverförmige Modifikation bei niedriger Temperatur. Der letztere Vorgang würde umkehrbar sein, wenn er bei der Umwandlungstemperatur von etwa 20° vor sich ginge.

Wir kommen nun zu einer der interessantesten und wichtigsten Seiten der uns beschäftigenden Frage. Wir hatten bereits oben erwähnt, dafs die reine Mechanik, als die Lehre von den Kräften und den Bewegungen, nur umkehrbare Prozesse kennt. In der That ist es unmöglich, auf Grund der mechanischen Gesetze einen nicht umkehrbaren Vorgang zu konstruieren. Es entsteht nun folgende Schwierigkeit: Einerseits ist es das Ideal physikalischer Forschung, die Ursachen sämtlicher physikalischer Vorgänge auf die Gesetze der Mechanik zurückzuführen, die unserer Beobachtung zugängliche unbelebte Welt als ein mechanisches System aufzufassen, in welchem Kräfte wirken und Bewegungen stattfinden. Anderseits führt aber die Beobachtung zu dem Satze: Während alle mechanischen Pro-

zesse umkehrbar sind, sind alle physikalischen Vorgänge faktisch nicht umkehrbar, denn die oben betrachteten umkehrbaren physikalischen Prozesse sind ideale Grenzfälle, die wohl theoretisch konstruiert werden können, aber praktisch nicht ausführbar sind.

Es ist das unsterbliche Verdienst Boltzmanns, dafs er diese Schwierigkeit gehoben hat, indem er zeigte, wo die wahre Ursache der Nichtumkehrbarkeit physikalischer Erscheinungen zu suchen ist. Diese Ursache ist: der molekulare Bau der Materie, die ungeheure Anzahl von Molekülen, aus denen selbst ein im gewöhnlichen Sinne des Wortes sehr kleines Stück der Materie besteht. Indem nun Boltzmann auf die Bewegungen der Moleküle die Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwandte, gelang es ihm, den scheinbaren Widerspruch zwischen den Gesetzen der beobachteten physikalischen Erscheinungen und den Gesetzen der Mechanik zu heben. Die von ihm in die Wissenschaft eingeführte Methode wird gegenwärtig als statistische Methode bezeichnet.

Wir wollen das Wesen dieser Methode an zwei Beispielen erläutern:

I. Denken wir uns zwei begrenzte Räume A und B durch eine Scheidewand getrennt. Der Raum B sei absolut leer; im Raume A möge sich ein einzelnes Molekül sehr schnell hin und her bewegen, indem es beständig an die Wände des Raumes anprallt und, wie wir es in der kinetischen Gastheorie voraussetzten, nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stosses reflektiert wird. Nun werde die Scheidewand weggezogen. Es wird sehr bald geschehen, dafs das Molekül in den Raum B hinüberfliegt. Der rein mechanische Vorgang des Überganges von A nach B ist offenbar umkehrbar; nach einiger Zeit wird sich das Molekül wieder im Raume A befinden, und wenn in diesem Momente die Scheidewand vorgezogen wird, so ist der anfängliche Zustand (Molekül in A) wieder hergestellt.

Befinden sich ursprünglich in A zwei Moleküle, die unabhängig voneinander hin und her fliegen und dabei vielleicht von Zeit zu Zeit auch zusammenstofsen, so findet nach Wegnahme der Zwischenwand ebenfalls ein umkehrbarer Vorgang statt, denn es werden sicher zufällig beide Moleküle wieder einmal sich in A befinden. Man wird nur wahrscheinlich etwas länger warten müssen als bei einem Molekül, bis dieser Zufall eintrifft. Bei drei Molekülen wird man noch länger warten müssen. Bei vier, fünf, sechs Molekülen wird die Wahrscheinlichkeit, dafs unter den vielen möglichen Verteilungsarten der Moleküle in den Räumen A und B der Fall eintritt, wo alle Moleküle sich zufällig in A befinden, immer kleiner und man wird immer länger warten müssen, bis dieser theoretisch vollkommen mögliche Fall in Wirklichkeit beobachtet wird. Bei zehn Molekülen werden vielleicht viele Stunden, bei zwanzig Molekülen viele Jahre, bei hundert Mole-

külen vielleicht Jahrtausende vergehen, ehe es geschieht, daſs zufällig alle Moleküle sich in A befinden.

Nun möge in A ein Gas enthalten sein, welches aus 10^{20} Molekülen besteht. Wird die Scheidewand weggezogen, so stellt sich sehr schnell ein dynamisches Gleichgewicht her, bei welchem das Verhältnis der Molekülzahlen in A und B ungefähr gleich dem Verhältnis der Volumen dieser Räume ist. In einer gegebenen Zeit fliegen ungefähr ebenso viel Moleküle von A nach B, wie von B nach A. Das Verhältnis der Molekülzahlen schwankt ununterbrochen, ohne sich jemals sehr weit von dem Verhältnis jener Volumen zu entfernen. Theoretisch ist es ja denkbar, daſs bei dem regellosen Hin- und Herfliegen der Moleküle zufällig einmal alle 10^{20} Moleküle sich in dem Raume A befinden. Aber die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges ist über alle Begriffe gering und wird daher niemals wirklich zur Beobachtung gelangen. Ja selbst die Wahrscheinlichkeit des Falles, daſs das Verhältnis der Molekülzahlen sich einmal so weit von dem Verhältnis der Volumen entfernt, daſs die Differenz der Drucke eine meſsbare Gröſse wird, ist ebenfalls auſserordentlich gering. Ja selbst wenn dies geschähe, so würde nach äuſserst kurzer Zeit das Verhältnis sich wieder ändern, so daſs jene Druckdifferenz nicht zur Beobachtung gelangen könnte.

Die Ausdehnung des Gases aus A nach dem leeren Raume B ist also als mechanischer Vorgang umkehrbar. Aber die Wahrscheinlichkeit der Umkehrung ist so gering, daſs diese Umkehrung niemals zur Beobachtung gelangen kann; sie findet eben niemals statt. Was nie stattfindet, d. h. nie beobachtet werden kann, ist für uns ein unmöglicher Vorgang und darum ist die Ausdehnung des Gases in den leeren Raum als physikalischer Prozeſs nicht umkehrbar.

II. Als zweites Beispiel betrachten wir den Fall, daſs ein Körper A sich mit Reibung auf der horizontalen Oberfläche eines anderen Körpers B bewegt; seine Anfangsgeschwindigkeit sei v_0, d. h. am Anfang sollen alle Moleküle eine gemeinsame Geschwindigkeitskomponente v_0 in der Richtung der Bewegung besitzen. Infolge der Reibung verändert sich die Bewegung der Moleküle der Körper A und B derart, daſs die Geschwindigkeit v immer kleiner wird, dabei aber die wahren Geschwindigkeiten der unregelmäſsigen Bewegung dieser Moleküle sich vergröſsern. Zuletzt wird $v = 0$, der Körper bleibt stehen. Dieser rein mechanische Vorgang ist unzweifelhaft umkehrbar. Dieselben Zusammenstöſse der Moleküle, durch welche v bis Null verkleinert wurde, könnten zufällig einmal dazu führen, daſs alle Moleküle ein gemeinsames v erhalten, so daſs der ruhende Körper sich in Bewegung setzt, mit wachsender Geschwindigkeit v sich vorwärts bewegt und am Ausgangspunkte wieder $v = v_0$ wird. Einen solchen

Vorgang werden wir aber niemals beobachten, da seine Wahrscheinlichkeit über alle Begriffe klein ist; er ist also als physikalischer Prozefs nicht umkehrbar.

Wir begnügen uns mit diesen beiden Beispielen; es ist nicht schwer, auch bei anderen nicht umkehrbaren physikalischen Prozessen die analogen Betrachtungen anzustellen. Man sieht leicht ein, woher diese Methode der Betrachtung als die statistische bezeichnet wird. Die verschiedenen möglichen Bewegungsresultate werden für eine gegebene Anzahl von Molekülen nach der Häufigkeit ihres Vorkommens ebenso geordnet, wie dies in der Statistik zu geschehen pflegt. Diejenigen Resultate, die zwar mechanisch, also auch mathematisch möglich sind, deren Wahrscheinlichkeit, also auch Häufigkeit des Vorkommens über alle Begriffe gering sind, entsprechen denjenigen physikalischen Prozessen, die nie beobachtet werden können, also für uns unmöglich sind. Wir gelangen auf diese Weise zu folgendem Resultat:

Ein physikalischer Prozefs ist nicht umkehrbar, wenn seine Umkehrung einen aus statistischen Gründen im höchsten Grade unwahrscheinlichen Vorgang darstellt.

Die Existenz nicht umkehrbarer physikalischer Prozesse widerspricht also nicht der mechanischen Weltanschauung. Die Molekularhypothese in Verbindung mit der Wahrscheinlichkeitsrechnung bilden die Brücke, welche von den theoretisch stets umkehrbaren mechanischen Erscheinungen zu den beobachteten nicht umkehrbaren physikalischen Erscheinungen führt.

§ 7. Kreisprozesse. Graphische Darstellung. Eine theoretisch besonders wichtige Art von Prozessen bilden die Kreisprozesse. Wenn in einem Körper oder in einem System von Körpern verschiedene physikalische Prozesse stattgefunden haben, und der Körper oder das System sich zuletzt wieder im Anfangszustande befindet, so sagen wir, dafs ein Kreisprozefs stattgefunden hat. Wir setzen aber dabei voraus, dafs nicht etwa ein umkehrbarer Prozefs zuerst in der einen und dann in der umgekehrten Richtung stattgefunden hat. Bezeichnen wir mit A den Anfangszustand des Körpers oder des Systems, mit B einen übrigens beliebig wählbaren, von A möglichst entfernten Zwischenzustand, so können wir sagen, dafs bei einem Kreisprozesse der Zustand des Körpers oder Systems zuerst auf einem bestimmten Wege von A nach B gelangt und dann auf einem anderen Wege wieder von B nach A zurück.

Ein umkehrbarer Kreisprozefs mufs offenbar aus lauter umkehrbaren Prozessen bestehen; ein Kreisprozefs ist nicht umkehrbar, wenn irgend einer seiner Teile nicht umkehrbar ist.

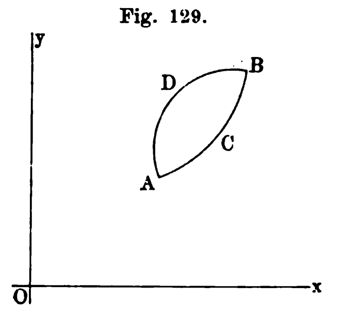
Es ist nun leicht einzusehen, dafs ein isoliertes System nie-

mals einen Kreisprozefs ausführen kann. Wir sahen nämlich, dafs in einem isolierten System nur dann physikalische Prozesse stattfinden, wenn sich dasselbe in Bezug auf diese Prozesse nicht im Gleichgewicht befindet. In diesem Falle ist der Prozefs nichts anderes, als das Streben des Systems zu diesem Gleichgewichtszustande hin. Eine Rückkehr, also ein Sichentfernen von dem Gleichgewichtszustande, kann nur unter Zuhülfenahme äufserer Körper erreicht werden. Allerdings können innerhalb des Systems auch umkehrbare Prozesse vor sich gehen, doch lassen sich dieselben ohne Zuhülfenahme äufserer Körper auf anderem Wege nicht rückgängig machen, wie dies aus den oben betrachteten Beispielen leicht zu folgern ist. Hat z. B. ein Körper des Systems durch Leitung oder Strahlung eine endliche Wärmemenge erhalten, so konnte dies auf umkehrbarem Wege nur dann geschehen, wenn das System unendlich viele Wärmequellen besitzt. Eine Rückkehr ist hier offenbar nur auf dem gleichen Wege möglich, wobei eben kein Kreisprozefs zu stande kommt. Bei anderen umkehrbaren Prozessen mufs das System der Wirkung äufserer Kräfte ausgesetzt werden. Bei zwei verschiedenen umkehrbaren Prozessen, die von dem Zustande A zu dem Zustande B führen, werden die äufseren Kräfte auch verschiedene Arbeitsmengen ausführen, so dafs bei dem Kreisprozefs, der auf dem einen Wege von A zu B, auf dem anderen von B zu A führt, die gesamte von den äufseren Kräften geleistete Arbeit nicht gleich Null sein wird. Aufserhalb des Systems haben also Änderungen stattgefunden. Aus diesen Betrachtungen folgt unmittelbar der Satz: In einem isolierten System kann stets nur ein Teil M_1 desselben einen Kreisprozefs ausführen; der Zustand eines anderen Teiles M_2 desselben Systems mufs sich dabei ändern. Ein Kreisprozefs kann also nur ein Partialprozefs sein. Ist der Kreisprozefs ein umkehrbarer und wird derselbe hierauf in umgekehrter Richtung ausgeführt, so kehrt das ganze System zu seinem Anfangszustande zurück. Ist der Kreisprozefs ein nicht umkehrbarer, so müssen in anderen Teilen des Systems gewisse Zustandsänderungen zurückbleiben.

Eine wichtige Rolle spielen in der Thermodynamik die graphischen Darstellungen, die zuerst von Clapeyron angewandt wurden. Benutzen wir die gewöhnlichen Koordinatenachsen und tragen wir auf den Achsen die Gröfsen x und y, die den Zustand eines Körpers bestimmen, ab. In diesem Falle repräsentiert der Punkt in der Ebene, dessen Koordinaten x, y sind, einen bestimmten Zustand des Körpers. Die Lage dieses Punktes wird bei gegebenem Zustande des Körpers eine sehr verschiedene sein, je nach der Wahl der unabhängigen Veränderlichen x und y. Zwei verschiedenen Zuständen des Körpers entsprechen zwei verschiedene Punkte A und B (Fig. 129). Der Übergang des Körpers vom Zustande A zum Zustande B wird durch eine Kurve

ACB dargestellt, deren Gleichung das Gesetz des Überganges des Körpers vom Anfangszustande zum Endzustande ausdrückt. Die Kurve *ACB* repräsentiert also einen ganz bestimmten physikalischen Prozefs, welchem der gegebene Körper unterworfen wurde. Es ist nun im höchsten Grade wichtig, festzuhalten, dafs nur ein umkehrbarer Prozefs auf die betrachtete Weise graphisch darstellbar ist. Es folgt dies schon daraus, dafs, wie wir oben gesehen haben, bei nicht umkehrbaren Prozessen wenigstens einer der Parameter, die den Zustand des Körpers bestimmen, unbestimmt wird. Aus den weiter unten folgenden Beispielen wird dies noch deutlicher werden.

Fig. 129.



Im weiteren soll jedesmal, wenn wir physikalische Prozesse graphisch darstellen, als selbstverständlich vorausgesetzt werden, dafs wir es mit umkehrbaren Prozessen zu thun haben.

Der Übergang eines Körpers aus einem Anfangszustande *A* in einen neuen Zustand *B* kann durch unendlich viele, verschiedene umkehrbare Prozesse ausgeführt werden. Jede Kurve *ACB*, *ADB* u. s. w., welche die Punkte *A* und *B* verbindet, repräsentiert einen solchen Prozefs.

Ein und derselbe physikalische Prozefs wird durch sehr verschiedene Kurven dargestellt, je nach den Parametern x und y, durch welche wir den Zustand des Körpers bestimmen.

Ein umkehrbarer Kreisprozefs wird durch eine geschlossene Kurve, z. B. durch *ADBCA*, dargestellt. Den beiden Richtungen, in denen ein solcher Kreisprozefs ausgeführt werden kann, entsprechen in der graphischen Darstellung die Richtungen *ADBCA* und *ACBDA*.

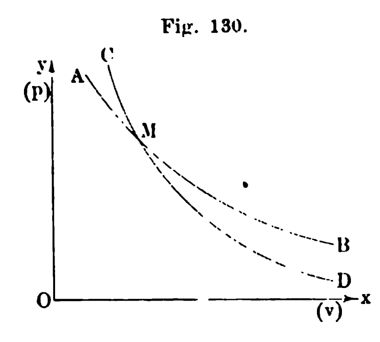
Wir wollen nun einige besonders wichtige Prozesse näher beobachten.

Ein physikalischer Prozefs wird ein isothermischer genannt, wenn er bei konstanter Temperatur ($t = Const$) vor sich geht. Die diesen Prozefs repräsentierende Kurve wird Isotherme genannt. Wenn man die Temperatur t als eine der beiden unabhängigen Veränderlichen x und y wählt, so ist die Isotherme eine Gerade, die auf der Achse t senkrecht steht. Wählt man als unabhängige Veränderliche v und p, so gilt für ideale Gase die Isothermengleichung $pv = Const$; die Isothermen sind also gleichseitige Hyperbeln, deren Asymptoten die Koordinatenachsen sind. Bei nicht umkehrbarer isothermischer Ausdehnung des Gases können die Zwischenzustände graphisch nicht dargestellt werden: so ist z. B. während der Aus-

dehnung eines Gases in einen leeren Raum der Druck p eine unbestimmte Gröfse. Für ein System, welches aus einer **Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe** besteht, ist die Isotherme (im System p, v) eine der Achse v parallele Gerade, denn bei einer gegebenen Temperatur ist der Druck p des gesättigten Dampfes von v unabhängig, d. h. die Gleichung der Isotherme ist in diesem Falle $p = Const.$

Jeder Temperatur t entspricht eine bestimmte Isotherme, so dafs alle möglichen Isothermen eine unendlich grofse Zahl Kurven darstellen, die sich selbstverständlich nirgends schneiden. Durch jeden Punkt M (Fig. 130) der Ebene, in der die Koordinatenachsen x und y liegen, kann man eine Isotherme AMB ziehen; ihre Punkte bestimmen diejenigen Zustände des Körpers, bei denen die Temperatur ein und denselben Wert hat. Wir können uns immer vorstellen, dafs die isothermische Zustandsänderung des Körpers dadurch bedingt wird, dafs der Körper sich im Kontakt mit einem anderen, sehr grofsen Körper befindet (richtiger gesagt — von einem solchen Körper umgeben ist), der im Stande ist, ihn bei konstanter Temperatur zu erhalten. Schmelzendes Eis, Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit, eine grofse Menge sich bewegenden Wassers u. s. w. können als solche Körper dienen. Wenn $x = v$ und $y = p$ ist, und wir es mit einem idealen Gase zu thun haben, so ist die Kurve AMB, wie gesagt, die Hyperbel $pv = Const.$

Fig. 130.



Ein **adiabatischer Prozefs** ist allgemein ein solcher, bei dem kein Wärmeaustausch des Körpers mit der übrigen Welt vor sich geht. Die einen adiabatischen umkehrbaren Prozefs darstellende Kurve bezeichnet man als **Adiabate**. Im System (v, p) ist die Gleichung der Adiabate für ein ideales Gas $pv^k = Const$ (Bd. I).

Diese Formel wird weiter unten nochmals entwickelt werden; in ihr ist $k = c_p : c_v$ das Verhältnis der Wärmekapazitäten des Gases bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Durch jeden Punkt M (Fig. 130) kann man eine Adiabate CMD ziehen; ihre Punkte entsprechen den aufeinander folgenden Zuständen eines Körpers, welche wir erhalten, wenn wir, von dem durch Punkt M bestimmten Zustande ausgehend, den Körper einem adiabatischen Prozesse nach der einen oder der anderen Seite unterwerfen, d. h. die Gröfse x, z. B. das Volumen, zunehmen oder abnehmen lassen. Die Gleichung $pv^k = Const$ zeigt, dafs im System (v, p) und für ein ideales Gas die Adiabate CMD steiler zur Abscissenachse abfällt, als die Isotherme AMB.

Bei dem adiabatischen Vorgange sieht man besonders deutlich, dafs die graphische Darstellung nur dem umkehrbaren Vorgange entsprechen kann. Dehnt sich z. B. ein Gas in einen leeren Raum aus, so kann der Vorgang ebenfalls ein adiabatischer sein. Er ist aber in diesem Falle zugleich ein isothermischer; Anfangs- und Endzustand werden nicht mehr durch die Gleichung $pv^k = Const$, sondern durch die Gleichung $pv = Const$ miteinander verbunden. Aus Gründen, die wir später kennen lernen werden, wird ein umkehrbarer adiabatischer Prozefs auch als isentropischer bezeichnet.

Bleibt während des Prozesses das Volumen unverändert, so werden die den Prozefs darstellenden Kurven Isopyknen ($v = Const$) genannt. Dem Falle $p = Const$ entsprechen die Isobaren; bleibt die Energie konstant, so erhalten wir die Isenergeten.

Eine praktisch wichtige Kurvenart bilden die von Zeuner in seiner „Technischen Thermodynamik" (Bd. I, S. 142) näher studierten Polytropen; ihre Gleichung hat die Form

$$pv^n = Const,$$

wo n eine positive Zahl ist. Für $n = k = c_p : c_v$ haben wir den Spezialfall der Adiabate idealer Gase.

§ 8. Die von einem Körper aufgenommene Wärme. Bei allen Zustandsänderungen eines Körpers, aufser den adiabatischen, findet ein Wärmeaustausch mit den benachbarten Körpern statt. Letztere werden wir Erwärmer und Kühler nennen, je nachdem, ob die Wärme von ihnen zu dem zu untersuchenden Körper übergeht oder umgekehrt. Die endgültig vom Körper erhaltene Wärmemenge werden wir mit dem Buchstaben Q bezeichnen, sehr geringe Mengen mit ΔQ, unendlich kleine Mengen mit dQ. Falls der Körper an den Kühler Wärme abgiebt, werden wir dQ mit negativem Vorzeichen nehmen.

Die vom Körper erhaltene Wärme dQ zerfällt in drei Teile. Ein gewisser Teil dW wird verwandt zur Vergröfserung des Vorrats an kinetischer Energie des Körpers, d. h. an lebendiger Kraft der Bewegung seiner Moleküle; einfacher ausgedrückt wird dW zur Erhöhung der Temperatur des Körpers verwandt. Ein zweiter Teil dP wird zu innerer Arbeit verwandt, d. h. zur Vergröfserung des Vorrats an potentieller Energie der Moleküle des Körpers. Der dritte Teil dL endlich wird zu äufserer Arbeit verwandt, die der Körper bei der unendlich kleinen Zustandsänderung, welche von der Absorption der Wärmemenge dQ begleitet wird, leistet. Ist dQ negativ, so entsteht die vom Körper abgegebene Wärme aus dem Vorrat der kinetischen und potentiellen Energie der Moleküle des Körpers und der Arbeit, die von äufseren Kräften am Körper geleistet wird. Die Gröfse dW ist

gleich 0, wenn die Zustandsänderung des Körpers isothermisch erfolgt. Die Gröfse dP dürfte stets vorhanden sein; sie spielt eine wichtige Rolle, wenn die Zustandsänderung des Körpers vom Übergange des Körpers aus einem „Zustand", im engeren Sinne des Wortes, in einen anderen, d. h. aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen und umgekehrt, begleitet wird; ferner wenn Dissociation erfolgt (Bd. I) oder ein Übergang des Körpers aus einem Zustand in einen allotropen (Bd. I) stattfindet. Die Gröfse dP ist sehr klein bei Gasen, deren Eigenschaften von denen der idealen Gase (Bd. I) wenig abweichen; für letztere ist $dP = 0$.

Für dL haben wir den Ausdruck $dL = Adr$, wo A der thermische Arbeitskoeffizient, dr eine unendlich kleine, vom Körper geleistete Arbeit bedeutet; ist dr negativ, so ist $-dr$ die von äufseren Kräften am Körper geleistete Arbeit. Der Charakter der äufseren Arbeit dr kann ein sehr verschiedener sein; eine solche Arbeit wird z. B. bei der Veränderung der Form des Körpers (Torsion, Verkürzung u. dgl.) bei Vorhandensein einer äufseren entgegenwirkenden Kraft geleistet; ferner gehört hierher die zur Überwindung von Reibung oder die zur Vergröfserung der Oberfläche einer Flüssigkeit (Bd. I) u. s. w. erforderliche Arbeit. Wir werden hauptsächlich diejenigen Fälle betrachten, in denen die äufsere Arbeit durch Volumenänderungen bedingt wird, wobei die gesamte Oberfläche des Körpers einem überall gleichen und senkrecht auf sie wirkenden Druck p ausgesetzt ist. In diesem Falle ist bei einer umkehrbaren Zustandsänderung $dr = pdv$ (Bd. I) und folglich $dL = Apdv$.

Bezeichnen wir mit U den gesamten im Körper enthaltenen Vorrat an Energie; derselbe besteht aus der Energie W der gleichmäfsig ungeordneten Bewegung (S. 3) der Moleküle und aus der potentiellen Energie P der Moleküle. In der Gröfse U ist die Energie der Bewegung des Körpers als eines Ganzen nicht mit einbegriffen. Der Kürze halber werden wir die Gröfse U als Energie des Körpers bezeichnen. Kirchhoff nennt diese Gröfse die „Wirkungsfunktion"; Thomson (Lord Kelvin) bezeichnet sie als mechanische Energie des Körpers. Die Energie U des Körpers ist eine stetige, eindeutige und endliche Funktion seines Zustandes, so dafs man $U = F(x, y)$ setzen kann, wo x und y die unabhängigen Veränderlichen sind, die den Zustand des Körpers bestimmen; hierin besteht das von uns in Bd. I in der Lehre von der Energie ausgesprochene Prinzip I.

Wir haben die Gleichung $U = W + P$; Clausius nennt den Teil W den „Wärmeinhalt", den Teil P den „Werkinhalt". Diejenige, dem „Wärmeinhalt" W entsprechende Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit eines Stoffes bei der Erwärmung um 1° zugeführt werden mufs, nennt Clausius die wahre specifische Wärme des Stoffes. Bei idealen Gasen ist sie identisch mit der specifischen

Wärme c_v bei konstantem Volumen. Ändert sich der Zustand des Körpers unendlich wenig, so ändert sich die Energie um die Gröfse $dU = dW + dP$. Wir hatten jedoch $dQ = dW + dP + dL$ und $dL = Apdv$, so dafs im allgemeinen Falle

$$dQ = dU + dL \quad \ldots \ldots \quad (30, b)$$

und falls $dL = Apdv$

$$dQ = dU + Apdv \quad \ldots \ldots \quad (31)$$

Die Wärme wird teils zur Änderung des Vorrats der Energie im Körper (sie wird vom Körper aufgenommen), teils zu äufserer Arbeit verbraucht. Setzt man

$$\frac{dU}{dx} = B, \quad \frac{dU}{dy} = C,$$

so erhält man

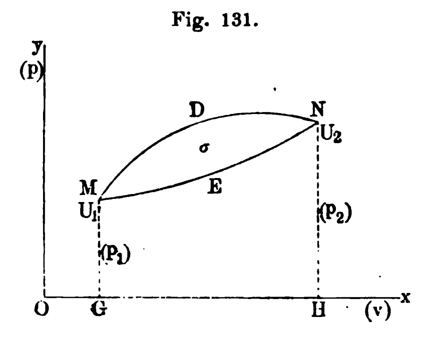
$$dU = Bdx + Cdy \quad \ldots \ldots \quad (32)$$

Die Gröfse dU ist das vollständige Differential der Funktion zweier unabhängig Veränderlichen (S. 434), und daher ist, siehe (16, a):

$$\frac{\partial B}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial x} \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

Jeder Punkt in der Ebene der Koordinatenachsen x, y bestimmt den Zustand des Körpers und die ihm entsprechende Gröfse U, so dafs man vom Werte der Energie U in verschiedenen Punkten der Ebene reden kann. Angenommen, der Zustandsänderung des Körpers entspräche die Kurve MDN (Fig. 131) und in M und N sei $U = U_1$ und $U = U_2$. Die vollständige Änderung der Energie beim Übergang aus dem Zustande M in den Zustand N ist gleich:

Fig. 131.



$$\int_M^N dU = U_2 - U_1 \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

wo die Grenzen des Integrals symbolisch bezeichnet sind. Diese Gröfse ist unabhängig von der Art des Überganges des Körpers aus dem Zustande M in den Zustand N; sie ist beispielsweise die gleiche für MDN und MEN. Für einen Kreisprozefs ist

$$\int dU = 0 \quad \ldots \ldots \quad (35)$$

bemerken, dafs im betrachteten Falle nur ein mechanisches Gleichgewicht, aber kein Wärmegleichgewicht vorhanden ist: die Temperatur des Körpers wird eine unbestimmte Gröfse. Es ist leicht einzusehen. dafs im Falle einer ungleichförmigen Bewegung infolge der Reibung auch die Geschwindigkeit v des Körpers eine unbestimmte wird, da jede Änderung von v an der Reibungsfläche eine gewisse Zeit braucht, um sich auf die anderen Teile des Körpers zu übertragen.

Nicht umkehrbar sind alle Diffusionsprozesse in festen, flüssigen und gasförmigen Körpern.

Soweit sich übersehen läfst, scheinen auch alle diejenigen Prozesse nicht umkehrbar zu sein, die durch einen Auslösungsvorgang eingeleitet werden. Man versteht darunter einen solchen Vorgang, der mit äufserst geringem Energieverbrauch zu stande kommt, seinem inneren Wesen nach mit dem eigentlichen Prozesse durchaus nicht verwandt ist und eigentlich nur dazu dient, ein Hindernis zu beseitigen, welches dem Zustandekommen eines Prozesses im Wege steht. Hierher gehören: Öffnen eines Hahnes, wodurch ein Gas oder das Wasser eines Reservoirs zum Ausfliefsen gebracht werden; Entladung eines Kondensators, z. B. einer Leidener Flasche; Schliefsung eines elektrischen Stromes; ein kleiner Funke oder eine Erschütterung, die eine Explosion hervorrufen; Entzündung eines brennbaren Stoffes u. s. w. In allen diesen Fällen sind die ausgelösten Prozesse nicht umkehrbar.

Ohne weiteres sieht man ein, dafs alle Prozesse, die von labilen Gleichgewichtszuständen ausgehen, nicht umkehrbar sind. Hierher gehört das Erstarren unterkühlter Flüssigkeiten und übersättigter Lösungen. Ferner die allotropische Umwandlung, wenn sie nicht bei der eigentlichen Umwandlungstemperatur vor sich geht, wie z. B. die Umwandlung von gewöhnlichem metallischen Zinn in die graue, pulverförmige Modifikation bei niedriger Temperatur. Der letztere Vorgang würde umkehrbar sein, wenn er bei der Umwandlungstemperatur von etwa 20° vor sich ginge.

Wir kommen nun zu einer der interessantesten und wichtigsten Seiten der uns beschäftigenden Frage. Wir hatten bereits oben erwähnt, dafs die reine Mechanik, als die Lehre von den Kräften und den Bewegungen, nur umkehrbare Prozesse kennt. In der That ist es unmöglich, auf Grund der mechanischen Gesetze einen nicht umkehrbaren Vorgang zu konstruieren. Es entsteht nun folgende Schwierigkeit: Einerseits ist es das Ideal physikalischer Forschung, die Ursachen sämtlicher physikalischer Vorgänge auf die Gesetze der Mechanik zurückzuführen, die unserer Beobachtung zugängliche unbelebte Welt als ein mechanisches System aufzufassen, in welchem Kräfte wirken und Bewegungen stattfinden. Anderseits führt aber die Beobachtung zu dem Satze: Während alle mechanischen Pro-

zesse umkehrbar sind, sind alle physikalischen Vorgänge faktisch nicht umkehrbar, denn die oben betrachteten umkehrbaren physikalischen Prozesse sind ideale Grenzfälle, die wohl theoretisch konstruiert werden können, aber praktisch nicht ausführbar sind.

Es ist das unsterbliche Verdienst Boltzmanns, dafs er diese Schwierigkeit gehoben hat, indem er zeigte, wo die wahre Ursache der Nichtumkehrbarkeit physikalischer Erscheinungen zu suchen ist. Diese Ursache ist: der molekulare Bau der Materie, die ungeheure Anzahl von Molekülen, aus denen selbst ein im gewöhnlichen Sinne des Wortes sehr kleines Stück der Materie besteht. Indem nun Boltzmann auf die Bewegungen der Moleküle die Gesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwandte, gelang es ihm, den scheinbaren Widerspruch zwischen den Gesetzen der beobachteten physikalischen Erscheinungen und den Gesetzen der Mechanik zu heben. Die von ihm in die Wissenschaft eingeführte Methode wird gegenwärtig als statistische Methode bezeichnet.

Wir wollen das Wesen dieser Methode an zwei Beispielen erläutern:

I. Denken wir uns zwei begrenzte Räume A und B durch eine Scheidewand getrennt. Der Raum B sei absolut leer; im Raume A möge sich ein einzelnes Molekül sehr schnell hin und her bewegen, indem es beständig an die Wände des Raumes anprallt und, wie wir es in der kinetischen Gastheorie voraussetzten, nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stosses reflektiert wird. Nun werde die Scheidewand weggezogen. Es wird sehr bald geschehen, dafs das Molekül in den Raum B hinüberfliegt. Der rein mechanische Vorgang des Überganges von A nach B ist offenbar umkehrbar; nach einiger Zeit wird sich das Molekül wieder im Raume A befinden, und wenn in diesem Momente die Scheidewand vorgezogen wird, so ist der anfängliche Zustand (Molekül in A) wieder hergestellt.

Befinden sich ursprünglich in A zwei Moleküle, die unabhängig voneinander hin und her fliegen und dabei vielleicht von Zeit zu Zeit auch zusammenstofsen, so findet nach Wegnahme der Zwischenwand ebenfalls ein umkehrbarer Vorgang statt, denn es werden sicher zufällig beide Moleküle wieder einmal sich in A befinden. Man wird nur wahrscheinlich etwas länger warten müssen als bei einem Molekül, bis dieser Zufall eintrifft. Bei drei Molekülen wird man noch länger warten müssen. Bei vier, fünf, sechs Molekülen wird die Wahrscheinlichkeit, dafs unter den vielen möglichen Verteilungsarten der Moleküle in den Räumen A und B der Fall eintritt, wo alle Moleküle sich zufällig in A befinden, immer kleiner und man wird immer länger warten müssen, bis dieser theoretisch vollkommen mögliche Fall in Wirklichkeit beobachtet wird. Bei zehn Molekülen werden vielleicht viele Stunden, bei zwanzig Molekülen viele Jahre, bei hundert Mole-

külen vielleicht Jahrtausende vergehen, ehe es geschieht, daſs zufällig alle Moleküle sich in A befinden.

Nun möge in A ein Gas enthalten sein, welches aus 10^{20} Molekülen besteht. Wird die Scheidewand weggezogen, so stellt sich sehr schnell ein dynamisches Gleichgewicht her, bei welchem das Verhältnis der Molekülzahlen in A und B ungefähr gleich dem Verhältnis der Volumen dieser Räume ist. In einer gegebenen Zeit fliegen ungefähr ebenso viel Moleküle von A nach B, wie von B nach A. Das Verhältnis der Molekülzahlen schwankt ununterbrochen, ohne sich jemals sehr weit von dem Verhältnis jener Volumen zu entfernen. Theoretisch ist es ja denkbar, daſs bei dem regellosen Hin- und Herfliegen der Moleküle zufällig einmal alle 10^{20} Moleküle sich in dem Raume A befinden. Aber die Wahrscheinlichkeit eines solchen Vorganges ist über alle Begriffe gering und wird daher niemals wirklich zur Beobachtung gelangen. Ja selbst die Wahrscheinlichkeit des Falles, daſs das Verhältnis der Molekülzahlen sich einmal so weit von dem Verhältnis der Volumen entfernt, daſs die Differenz der Drucke eine meſsbare Gröſse wird, ist ebenfalls auſserordentlich gering. Ja selbst wenn dies geschähe, so würde nach äuſserst kurzer Zeit das Verhältnis sich wieder ändern, so daſs jene Druckdifferenz nicht zur Beobachtung gelangen könnte.

Die Ausdehnung des Gases aus A nach dem leeren Raume B ist also als mechanischer Vorgang umkehrbar. Aber die Wahrscheinlichkeit der Umkehrung ist so gering, daſs diese Umkehrung niemals zur Beobachtung gelangen kann; sie findet eben niemals statt. Was nie stattfindet, d. h. nie beobachtet werden kann, ist für uns ein unmöglicher Vorgang und darum ist die Ausdehnung des Gases in den leeren Raum als physikalischer Prozeſs nicht umkehrbar.

II. Als zweites Beispiel betrachten wir den Fall, daſs ein Körper A sich mit Reibung auf der horizontalen Oberfläche eines anderen Körpers B bewegt; seine Anfangsgeschwindigkeit sei v_0, d. h. am Anfang sollen alle Moleküle eine gemeinsame Geschwindigkeitskomponente v_0 in der Richtung der Bewegung besitzen. Infolge der Reibung verändert sich die Bewegung der Moleküle der Körper A und B derart, daſs die Geschwindigkeit v immer kleiner wird, dabei aber die wahren Geschwindigkeiten der unregelmäſsigen Bewegung dieser Moleküle sich vergröſsern. Zuletzt wird $v = 0$, der Körper bleibt stehen. Dieser rein mechanische Vorgang ist unzweifelhaft umkehrbar. Dieselben Zusammenstöſse der Moleküle, durch welche v bis Null verkleinert wurde, könnten zufällig einmal dazu führen, daſs alle Moleküle ein gemeinsames v erhalten, so daſs der ruhende Körper sich in Bewegung setzt, mit wachsender Geschwindigkeit v sich vorwärts bewegt und am Ausgangspunkte wieder $v = v_0$ wird. Einen solchen

Vorgang werden wir aber niemals beobachten, da seine Wahrscheinlichkeit über alle Begriffe klein ist; er ist also als physikalischer Prozefs nicht umkehrbar.

Wir begnügen uns mit diesen beiden Beispielen; es ist nicht schwer, auch bei anderen nicht umkehrbaren physikalischen Prozessen die analogen Betrachtungen anzustellen. Man sieht leicht ein, woher diese Methode der Betrachtung als die statistische bezeichnet wird. Die verschiedenen möglichen Bewegungsresultate werden für eine gegebene Anzahl von Molekülen nach der Häufigkeit ihres Vorkommens ebenso geordnet, wie dies in der Statistik zu geschehen pflegt. Diejenigen Resultate, die zwar mechanisch, also auch mathematisch möglich sind, deren Wahrscheinlichkeit, also auch Häufigkeit des Vorkommens über alle Begriffe gering sind, entsprechen denjenigen physikalischen Prozessen, die nie beobachtet werden können, also für uns unmöglich sind. Wir gelangen auf diese Weise zu folgendem Resultat:

Ein physikalischer Prozefs ist nicht umkehrbar, wenn seine Umkehrung einen aus statistischen Gründen im höchsten Grade unwahrscheinlichen Vorgang darstellt.

Die Existenz nicht umkehrbarer physikalischer Prozesse widerspricht also nicht der mechanischen Weltanschauung. Die Molekularhypothese in Verbindung mit der Wahrscheinlichkeitsrechnung bilden die Brücke, welche von den theoretisch stets umkehrbaren mechanischen Erscheinungen zu den beobachteten nicht umkehrbaren physikalischen Erscheinungen führt.

§ 7. Kreisprozesse. Graphische Darstellung. Eine theoretisch besonders wichtige Art von Prozessen bilden die Kreisprozesse. Wenn in einem Körper oder in einem System von Körpern verschiedene physikalische Prozesse stattgefunden haben, und der Körper oder das System sich zuletzt wieder im Anfangszustande befindet, so sagen wir, dafs ein Kreisprozefs stattgefunden hat. Wir setzen aber dabei voraus, dafs nicht etwa ein umkehrbarer Prozefs zuerst in der einen und dann in der umgekehrten Richtung stattgefunden hat. Bezeichnen wir mit A den Anfangszustand des Körpers oder des Systems, mit B einen übrigens beliebig wählbaren, von A möglichst entfernten Zwischenzustand, so können wir sagen, dafs bei einem Kreisprozesse der Zustand des Körpers oder Systems zuerst auf einem bestimmten Wege von A nach B gelangt und dann auf einem anderen Wege wieder von B nach A zurück.

Ein umkehrbarer Kreisprozefs mufs offenbar aus lauter umkehrbaren Prozessen bestehen; ein Kreisprozefs ist nicht umkehrbar, wenn irgend einer seiner Teile nicht umkehrbar ist.

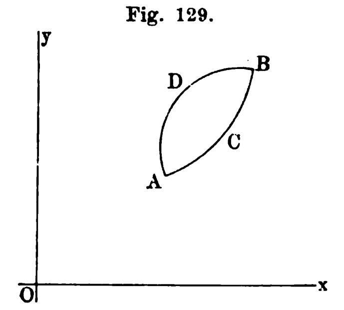
Es ist nun leicht einzusehen, dafs ein isoliertes System nie-

mals einen Kreisprozefs ausführen kann. Wir sahen nämlich, dafs in einem isolierten System nur dann physikalische Prozesse stattfinden, wenn sich dasselbe in Bezug auf diese Prozesse nicht im Gleichgewicht befindet. In diesem Falle ist der Prozefs nichts anderes, als das Streben des Systems zu diesem Gleichgewichtszustande hin. Eine Rückkehr, also ein Sichentfernen von dem Gleichgewichtszustande, kann nur unter Zuhülfenahme äufserer Körper erreicht werden. Allerdings können innerhalb des Systems auch umkehrbare Prozesse vor sich gehen, doch lassen sich dieselben ohne Zuhülfenahme äufserer Körper auf anderem Wege nicht rückgängig machen, wie dies aus den oben betrachteten Beispielen leicht zu folgern ist. Hat z. B. ein Körper des Systems durch Leitung oder Strahlung eine endliche Wärmemenge erhalten, so konnte dies auf umkehrbarem Wege nur dann geschehen, wenn das System unendlich viele Wärmequellen besitzt. Eine Rückkehr ist hier offenbar nur auf dem gleichen Wege möglich, wobei eben kein Kreisprozefs zu stande kommt. Bei anderen umkehrbaren Prozessen mufs das System der Wirkung äufserer Kräfte ausgesetzt werden. Bei zwei verschiedenen umkehrbaren Prozessen, die von dem Zustande A zu dem Zustande B führen, werden die äufseren Kräfte auch verschiedene Arbeitsmengen ausführen, so dafs bei dem Kreisprozefs, der auf dem einen Wege von A zu B, auf dem anderen von B zu A führt, die gesamte von den äufseren Kräften geleistete Arbeit nicht gleich Null sein wird. Aufserhalb des Systems haben also Änderungen stattgefunden. Aus diesen Betrachtungen folgt unmittelbar der Satz: In einem isolierten System kann stets nur ein Teil M_1 desselben einen Kreisprozefs ausführen: der Zustand eines anderen Teiles M_2 desselben Systems mufs sich dabei ändern. Ein Kreisprozefs kann also nur ein Partialprozefs sein. Ist der Kreisprozefs ein umkehrbarer und wird derselbe hierauf in umgekehrter Richtung ausgeführt, so kehrt das ganze System zu seinem Anfangszustande zurück. Ist der Kreisprozefs ein nicht umkehrbarer, so müssen in anderen Teilen des Systems gewisse Zustandsänderungen zurückbleiben.

Eine wichtige Rolle spielen in der Thermodynamik die graphischen Darstellungen, die zuerst von Clapeyron angewandt wurden. Benutzen wir die gewöhnlichen Koordinatenachsen und tragen wir auf den Achsen die Gröfsen x und y, die den Zustand eines Körpers bestimmen, ab. In diesem Falle repräsentiert der Punkt in der Ebene, dessen Koordinaten x, y sind, einen bestimmten Zustand des Körpers. Die Lage dieses Punktes wird bei gegebenem Zustande des Körpers eine sehr verschiedene sein, je nach der Wahl der unabhängigen Veränderlichen x und y. Zwei verschiedenen Zuständen des Körpers entsprechen zwei verschiedene Punkte A und B (Fig. 129). Der Übergang des Körpers vom Zustande A zum Zustande B wird durch eine Kurve

ACB dargestellt, deren Gleichung das Gesetz des Überganges des Körpers vom Anfangszustande zum Endzustande ausdrückt. Die Kurve *ACB* repräsentiert also einen ganz bestimmten physikalischen Prozefs, welchem der gegebene Körper unterworfen wurde. Es ist nun im höchsten Grade wichtig, festzuhalten, dafs nur ein umkehrbarer Prozefs auf die betrachtete Weise graphisch darstellbar ist. Es folgt dies schon daraus, dafs, wie wir oben gesehen haben, bei nicht umkehrbaren Prozessen wenigstens einer der Parameter, die den Zustand des Körpers bestimmen, unbestimmt wird. Aus den weiter unten folgenden Beispielen wird dies noch deutlicher werden.

Fig. 129.



Im weiteren soll jedesmal, wenn wir physikalische Prozesse graphisch darstellen, als selbstverständlich vorausgesetzt werden, dafs wir es mit umkehrbaren Prozessen zu thun haben.

Der Übergang eines Körpers aus einem Anfangszustande A in einen neuen Zustand B kann durch unendlich viele, verschiedene umkehrbare Prozesse ausgeführt werden. Jede Kurve *ACB*, *ADB* u. s. w., welche die Punkte A und B verbindet, repräsentiert einen solchen Prozefs.

Ein und derselbe physikalische Prozefs wird durch sehr verschiedene Kurven dargestellt, je nach den Parametern x und y, durch welche wir den Zustand des Körpers bestimmen.

Ein umkehrbarer Kreisprozefs wird durch eine geschlossene Kurve, z. B. durch *ADBCA*, dargestellt. Den beiden Richtungen, in denen ein solcher Kreisprozefs ausgeführt werden kann, entsprechen in der graphischen Darstellung die Richtungen *ADBCA* und *ACBDA*.

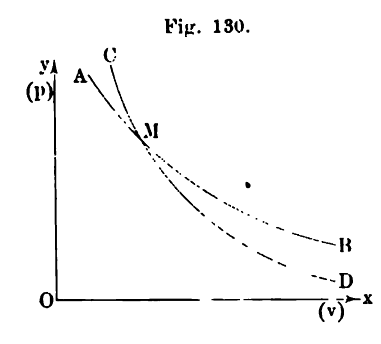
Wir wollen nun einige besonders wichtige Prozesse näher beobachten.

Ein physikalischer Prozefs wird ein isothermischer genannt, wenn er bei konstanter Temperatur ($t = Const$) vor sich geht. Die diesen Prozefs repräsentierende Kurve wird Isotherme genannt. Wenn man die Temperatur t als eine der beiden unabhängigen Veränderlichen x und y wählt, so ist die Isotherme eine Gerade, die auf der Achse t senkrecht steht. Wählt man als unabhängige Veränderliche v und p, so gilt für ideale Gase die Isothermengleichung $pv = Const$; die Isothermen sind also gleichseitige Hyperbeln, deren Asymptoten die Koordinatenachsen sind. Bei nicht umkehrbarer isothermischer Ausdehnung des Gases können die Zwischenzustände graphisch nicht dargestellt werden: so ist z. B. während der Aus-

dehnung eines Gases in einen leeren Raum der Druck p eine unbestimmte Gröfse. Für ein System, welches aus einer Flüssigkeit und ihrem gesättigten Dampfe besteht, ist die Isotherme (im System p, v) eine der Achse v parallele Gerade, denn bei einer gegebenen Temperatur ist der Druck p des gesättigten Dampfes von v **unabhängig**, d. h. die Gleichung der Isotherme ist in diesem Falle $p = Const.$

Jeder Temperatur t entspricht eine bestimmte Isotherme, so dafs alle möglichen Isothermen eine unendlich grofse Zahl Kurven darstellen, die sich selbstverständlich nirgends schneiden. Durch jeden Punkt M (Fig. 130) der Ebene, in der die Koordinatenachsen x und y liegen, kann man eine Isotherme AMB ziehen; ihre Punkte bestimmen diejenigen Zustände des Körpers, bei denen die Temperatur ein und denselben Wert hat. Wir können uns immer vorstellen, dafs die isothermische Zustandsänderung des Körpers dadurch bedingt wird, dafs der Körper sich im Kontakt mit einem anderen, sehr grofsen Körper befindet (richtiger gesagt — von einem solchen Körper umgeben ist), der im Stande ist, ihn bei konstanter Temperatur zu erhalten. Schmelzendes Eis, Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit, eine grofse Menge sich bewegenden Wassers u. s. w. können als solche Körper dienen. Wenn $x = v$ und $y = p$ ist, und wir es mit einem idealen Gase zu thun haben, so ist die Kurve AMB, wie gesagt, die Hyperbel $pv = Const.$

Fig. 130.



Ein **adiabatischer Prozefs** ist allgemein ein solcher, bei dem kein Wärmeaustausch des Körpers mit der übrigen Welt vor sich geht. Die einen adiabatischen umkehrbaren Prozefs darstellende Kurve bezeichnet man als **Adiabate**. Im System (v, p) ist die Gleichung der Adiabate für ein ideales Gas $pv^k = Const$ (Bd. I).

Diese Formel wird weiter unten nochmals entwickelt werden; in ihr ist $k = c_p : c_v$ das Verhältnis der Wärmekapazitäten des Gases bei konstantem Druck und konstantem Volumen. Durch jeden Punkt M (Fig. 130) kann man eine Adiabate CMD ziehen; ihre Punkte entsprechen den aufeinander folgenden Zuständen eines Körpers, welche wir erhalten, wenn wir, von dem durch Punkt M bestimmten Zustande ausgehend, den Körper einem adiabatischen Prozesse nach der einen oder der anderen Seite unterwerfen, d. h. die Gröfse x, z. B. das Volumen, zunehmen oder abnehmen lassen. Die Gleichung $pv^k = Const$ zeigt, dafs im System (v, p) und für ein ideales Gas die Adiabate CMD steiler zur Abscissenachse abfällt, als die Isotherme AMB.

Bei dem adiabatischen Vorgange sieht man besonders deutlich, dafs die graphische Darstellung nur dem umkehrbaren Vorgange entsprechen kann. Dehnt sich z. B. ein Gas in einen leeren Raum aus, so kann der Vorgang ebenfalls ein adiabatischer sein. Er ist aber in diesem Falle zugleich ein isothermischer; Anfangs- und Endzustand werden nicht mehr durch die Gleichung $pv^k = Const$, sondern durch die Gleichung $pv = Const$ miteinander verbunden. Aus Gründen, die wir später kennen lernen werden, wird ein umkehrbarer adiabatischer Prozefs auch als isentropischer bezeichnet.

Bleibt während des Prozesses das Volumen unverändert, so werden die den Prozefs darstellenden Kurven Isopyknen ($v = Const$) genannt. Dem Falle $p = Const$ entsprechen die Isobaren; bleibt die Energie konstant, so erhalten wir die Isenergeten.

Eine praktisch wichtige Kurvenart bilden die von Zeuner in seiner „Technischen Thermodynamik“ (Bd. I, S. 142) näher studierten Polytropen; ihre Gleichung hat die Form

$$pv^n = Const,$$

wo n eine positive Zahl ist. Für $n = k = c_p : c_v$ haben wir den Spezialfall der Adiabate idealer Gase.

§ 8. Die von einem Körper aufgenommene Wärme. Bei allen Zustandsänderungen eines Körpers, aufser den adiabatischen, findet ein Wärmeaustausch mit den benachbarten Körpern statt. Letztere werden wir Erwärmer und Kühler nennen, je nachdem, ob die Wärme von ihnen zu dem zu untersuchenden Körper übergeht oder umgekehrt. Die endgültig vom Körper erhaltene Wärmemenge werden wir mit dem Buchstaben Q bezeichnen, sehr geringe Mengen mit ΔQ, unendlich kleine Mengen mit dQ. Falls der Körper an den Kühler Wärme abgiebt, werden wir dQ mit negativem Vorzeichen nehmen.

Die vom Körper erhaltene Wärme dQ zerfällt in drei Teile. Ein gewisser Teil dW wird verwandt zur Vergröfserung des Vorrats an kinetischer Energie des Körpers, d. h. an lebendiger Kraft der Bewegung seiner Moleküle; einfacher ausgedrückt wird dW zur Erhöhung der Temperatur des Körpers verwandt. Ein zweiter Teil dP wird zu innerer Arbeit verwandt, d. h. zur Vergröfserung des Vorrats an potentieller Energie der Moleküle des Körpers. Der dritte Teil dL endlich wird zu äufserer Arbeit verwandt, die der Körper bei der unendlich kleinen Zustandsänderung, welche von der Absorption der Wärmemenge dQ begleitet wird, leistet. Ist dQ negativ, so entsteht die vom Körper abgegebene Wärme aus dem Vorrat der kinetischen und potentiellen Energie der Moleküle des Körpers und der Arbeit, die von äufseren Kräften am Körper geleistet wird. Die Gröfse dW ist

gleich 0, wenn die Zustandsänderung des Körpers isothermisch erfolgt. Die Gröfse dP dürfte stets vorhanden sein; sie spielt eine wichtige Rolle, wenn die Zustandsänderung des Körpers vom Übergange des Körpers aus einem „Zustand", im engeren Sinne des Wortes, in einen anderen, d. h. aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen und umgekehrt, begleitet wird; ferner wenn Dissociation erfolgt (Bd. I) oder ein Übergang des Körpers aus einem Zustand in einen allotropen (Bd. I) stattfindet. Die Gröfse dP ist sehr klein bei Gasen, deren Eigenschaften von denen der idealen Gase (Bd. I) wenig abweichen; für letztere ist $dP = 0$.

Für dL haben wir den Ausdruck $dL = Adr$, wo A der thermische Arbeitskoeffizient, dr eine unendlich kleine, vom Körper geleistete Arbeit bedeutet; ist dr negativ, so ist $-dr$ die von äufseren Kräften am Körper geleistete Arbeit. Der Charakter der äufseren Arbeit dr kann ein sehr verschiedener sein; eine solche Arbeit wird z. B. bei der Veränderung der Form des Körpers (Torsion, Verkürzung u. dgl.) bei Vorhandensein einer äufseren entgegenwirkenden Kraft geleistet; ferner gehört hierher die zur Überwindung von Reibung oder die zur Vergröfserung der Oberfläche einer Flüssigkeit (Bd. I) u. s. w. erforderliche Arbeit. Wir werden hauptsächlich diejenigen Fälle betrachten, in denen die äufsere Arbeit durch Volumenänderungen bedingt wird, wobei die gesamte Oberfläche des Körpers einem überall gleichen und senkrecht auf sie wirkenden Druck p ausgesetzt ist. In diesem Falle ist bei einer umkehrbaren Zustandsänderung $dr = pdv$ (Bd. I) und folglich $dL = Apdv$.

Bezeichnen wir mit U den gesamten im Körper enthaltenen Vorrat an Energie; derselbe besteht aus der Energie W der gleichmäfsig ungeordneten Bewegung (S. 3) der Moleküle und aus der potentiellen Energie P der Moleküle. In der Gröfse U ist die Energie der Bewegung des Körpers als eines Ganzen nicht mit einbegriffen. Der Kürze halber werden wir die Gröfse U als Energie des Körpers bezeichnen. Kirchhoff nennt diese Gröfse die „Wirkungsfunktion"; Thomson (Lord Kelvin) bezeichnet sie als mechanische Energie des Körpers. Die Energie U des Körpers ist eine stetige, eindeutige und endliche Funktion seines Zustandes, so dafs man $U = F(x, y)$ setzen kann, wo x und y die unabhängigen Veränderlichen sind, die den Zustand des Körpers bestimmen; hierin besteht das von uns in Bd. I in der Lehre von der Energie ausgesprochene Prinzip I.

Wir haben die Gleichung $U = W + P$; Clausius nennt den Teil W den „Wärmeinhalt", den Teil P den „Werkinhalt". Diejenige, dem „Wärmeinhalt" W entsprechende Wärmemenge, welche der Gewichtseinheit eines Stoffes bei der Erwärmung um 1° zugeführt werden mufs, nennt Clausius die wahre specifische Wärme des Stoffes. Bei idealen Gasen ist sie identisch mit der specifischen

Wärme c_v bei konstantem Volumen. Ändert sich der Zustand des Körpers unendlich wenig, so ändert sich die Energie um die Gröfse $dU = dW + dP$. Wir hatten jedoch $dQ = dW + dP + dL$ und $dL = Apdv$, so dafs im allgemeinen Falle

$$dQ = dU + dL \quad \ldots \ldots \quad (30,\mathrm{b})$$

und falls $dL = Apdv$

$$dQ = dU + Apdv \quad \ldots \ldots \quad (31)$$

Die Wärme wird teils zur Änderung des Vorrats der Energie im Körper (sie wird vom Körper aufgenommen), teils zu äufserer Arbeit verbraucht. Setzt man

$$\frac{dU}{dx} = B, \quad \frac{dU}{dy} = C,$$

so erhält man

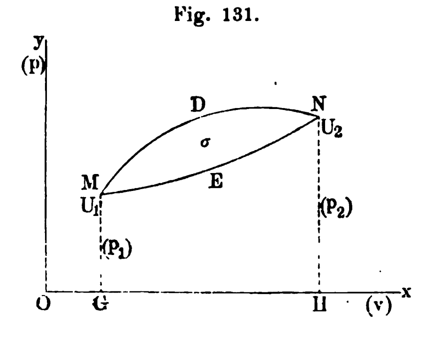
$$dU = Bdx + Cdy \quad \ldots \ldots \quad (32)$$

Die Gröfse dU ist das vollständige Differential der Funktion zweier unabhängig Veränderlichen (S. 434), und daher ist, siehe (16, a):

$$\frac{\partial B}{\partial y} = \frac{\partial C}{\partial x} \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

Jeder Punkt in der Ebene der Koordinatenachsen x, y bestimmt den Zustand des Körpers und die ihm entsprechende Gröfse U, so dafs man vom Werte der Energie U in verschiedenen Punkten der Ebene reden kann. Angenommen, der Zustandsänderung des Körpers entspräche die Kurve MDN (Fig. 131) und in M und N sei $U = U_1$ und $U = U_2$. Die vollständige Änderung der Energie beim Übergang aus dem Zustande M in den Zustand N ist gleich:

Fig. 131.



$$\int_M^N dU = U_2 - U_1 \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

wo die Grenzen des Integrals symbolisch bezeichnet sind. Diese Gröfse ist unabhängig von der Art des Überganges des Körpers aus dem Zustande M in den Zustand N; sie ist beispielsweise die gleiche für MDN und MEN. Für einen Kreisprozefs ist

$$\int dU = 0 \quad \ldots \ldots \quad (35)$$

Die Gröfse dL ist nicht das Differential irgend einer Funktion zweier Veränderlichen x und y, die den Zustand des Körpers bestimmen. Dieses tritt besonders klar zu Tage in dem Falle, wo $x = v$, $y = p$ und $dL = Apdv$ ist. Die ganze beim Prozesse MDN zu äufserer Arbeit verbrauchte Wärmemenge wird durch die von der Abscissenachse v, den Ordinaten der Endpunkte p_1 und p_2 und der Kurve begrenzte Fläche S bestimmt; symbolisch schreiben wir:

$$\int\limits_M^N dL = A\int\limits_M^N p\,dv = AS \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (36,\text{a})$$

wo $S = GMDNHG$. Bei dem Prozesse MEN erhalten wir einen anderen Wert $S = GMENHG$; für den Kreisprozefs $MDNEM$ erhalten wir

$$\int dL = A\int p\,dv = A\sigma \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (36,\text{b})$$

wo σ die von der Kurve $MDNEM$ eingeschlossene Fläche ist. Für willkürliche x und y erhalten wir

$$\int\limits_M^N dL = A\int\limits_{x_1}^{x_2} p\,dv = A\int\limits_{x_1}^{x_2} F(x)\,dx,$$

wo x_1 und x_2 die Abscissen der Punkte M und N sind. Bei der Umformung des Integrals müssen wir in Betracht ziehen, dafs v und p Funktionen von x und y sind und dafs letztere beiden Gröfsen durch eine Gleichung von der Form $y = \varphi(x)$, der Gleichung der Kurve MDN oder MEN verbunden sind.

Aus der Formel (31) ersehen wir, dafs dQ aus zwei Teilen besteht: der erste Teil ist das Differential einer Funktion der Gröfsen x und y, der zweite ist jedoch kein solches Differential. Hieraus folgt, dafs dQ nicht das Differential irgend einer Funktion der beiden Veränderlichen x und y ist, die den Zustand eines Körpers bestimmen. Bezeichnen wir mit Q die ganze Wärmemenge, die vom Körper beim Übergange aus dem Zustand M in den Zustand N aufgenommen wird, so ist

$$Q = \int\limits_M^N dQ = \int\limits_M^N dU + \int\limits_M^N dL = U_2 - U_1 + A\int\limits_{x_1}^{x_2} p\,dv \quad . \quad (37,\text{a})$$

Wenn $x = v$ und $y = p$ ist, so ist

$$Q = U_2 - U_1 + AS \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (37,\text{b})$$

Die Fläche S hängt von der Gestalt der die Punkte M und N verbindenden Kurve ab; hieraus folgt, dafs die Menge Q der vom Körper bei dem Übergange aus einem Zustand M in einen anderen Zustand N aufgenommenen Wärme von der Art oder von dem Wege, auf dem dieser Übergang erfolgt, abhängig ist.

Bezeichnen wir die gesamte Wärmemenge, die zur äufseren Arbeit verwandt wurde, mit L, so ist

$$Q = U_2 - U_1 + L \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37, c)$$

Bei einem Kreisprozesse, siehe (35), ist $U_2 = U_1$, und folglich

$$Q = L = A r,$$

wo r die gesamte, vom Körper während des Kreisprozesses geleistete Arbeit bedeutet, oder richtiger gesagt, den Überschufs an positiver Arbeit, die vom Körper geleistet wurde, über die Arbeit, die von äufseren Kräften am Körper geleistet wurde. Ist $x = v$ und $y = p$, so ist für einen Kreisprozefs, siehe (36, b)

$$Q = A\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37, d)$$

Nehmen wir an, die unendlich kleine Zustandsänderung, bei der ein Körper die Wärmemenge dQ aufnimmt, werde dadurch gekennzeichnet, dafs die Gröfsen x und y zu dx und dy werden. Dann können wir setzen:

$$dQ = X dx + Y dy \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38, a)$$

wo X und Y Funktionen von x und y, d. h. Zustandsfunktionen sind. Die Bedeutung dieser Gröfsen ist leicht verständlich. Ändert sich y nicht, so ist $dQ = X dx$; ändert sich x nicht, so ist $dQ = Y dy$. Hieraus ist klar, dafs X und Y die Wärmemengen kennzeichnen, die zur Änderung nur einer der Veränderlichen x und y unabhängig von der anderen verwandt werden.

Von besonderem Interesse ist derjenige spezielle Fall, in dem eine der Veränderlichen die Temperatur ist; es sei $y = t$. In diesem Falle setzen wir X_t und c_x für X und Y ein, so dafs

$$dQ = X_t dx + c_x dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38, b)$$

Ist $t = Const$, so haben wir $dQ = X_t dx$. Die Gröfse X_t bestimmt also diejenige Wärmemenge, welche den Parameter x um eine Einheit verändert, während die Temperatur des Körpers unverändert bleibt. Hieraus folgt, dafs X_t als latente Wärme der Änderung des Parameters x aufgefafst werden kann.

Ist $x = Const$, so ist zur Erhöhung der Temperatur um dt die Wärmemenge $dQ = c_x dt$ erforderlich. Hieraus erhellt, dafs c_x die Wärmekapazität des Körpers bei konstantem x ist. Auf diese Weise erhalten wir einen verallgemeinerten Begriff von der Wärmekapazität. Aus den Formeln (31) und (38) erhalten wir leicht:

$$c_x = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38, c)$$

Für die speziellen Fälle $x = v$ und $x = p$ erhalten wir die uns bereits bekannten Wärmekapazitäten c_v und c_p.

Wir sahen, dafs dQ nicht das Differential einer Funktion der Veränderlichen x und y, die den Zustand des Körpers bestimmen, ist. Hieraus folgt, dafs $dQ = Xdx + Ydy$ ein typisches Beispiel für diejenige Art unendlich kleiner Gröfsen ist, die wir auf S. 436 unter B. betrachtet haben.

Die Gröfse $Q = \int dQ$ hängt vom Wege ab; bei einem geschlossenen Wege, d. h. bei einem Kreisprozesse, ist $\int dQ$ nicht gleich Null. Die Differenz der Differentialquotienten ist nicht gleich Null, d. h. wir erhalten die wichtige Ungleichheit, siehe (21), S. 436.

$$\frac{\partial X}{\partial y} \gtrless \frac{\partial Y}{\partial x} \quad \text{(39)}$$

Wir werden weiter unten zwei allgemeine und eine Reihe spezieller Formeln für die Differenz dieser beiden Differentialquotienten entwickeln.

In dem Falle, wo die Veränderlichen x und y zwei von den drei Gröfsen v, p, t sind, führen wir statt (38, a) und (38, b) folgende Ausdrücke ein:

$$dQ = kdv + ldp \quad \text{(40, a)}$$

$$dQ = adv + c_v dt \quad \text{(40, b)}$$

$$dQ = edp + c_p dt \quad \text{(40, c)}$$

Aus dem Vorhergehenden erhellt, dafs die Koeffizienten bei dt in den beiden letzten Formeln die Wärmekapazitäten bei konstantem Volumen und bei konstantem Drucke sind. Formel (38, c) ergiebt bei $x = v$

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v \quad \text{(40, d)}$$

Bei $x = p$ erhält man

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p + Ap\right]\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad \text{(40, e)}$$

Auf Grundlage der Formel (30, a), S. 442 erhält man

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + Ap\right]\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad \text{(40, f)}$$

(40, d) und (40, f) ergeben die interessante Beziehung

$$c_p = c_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + Ap\right]\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad \text{(40, g)}$$

Die Zustandsfunktionen a und e sind von grofser Wichtigkeit. Durch sie werden diejenigen Wärmemengen bestimmt, welche zur Vergröfserung des Volumens (a) oder des Druckes (e) bei isothermischer ($t = Const$) Zustandsänderung des Körpers verbraucht werden. Die Funktion a bezeichnet man bisweilen als latente Wärme der Aus-

dehnung. Die Funktion e könnte man als **latente Wärme der Druckänderung** bezeichnen. Man ersieht leicht, dafs überhaupt $a > 0$, $e < 0$, denn eine isothermische Vergröfserung des Volumens kann allgemein nur dann erfolgen, wenn der Körper Arbeit leistet ($dQ > 0$); die isothermische Zunahme des Druckes erfordert einen Aufwand an Arbeit seitens äufserer Kräfte, wobei die äquivalente Wärmemenge vom Körper abgegeben werden mufs. Die Funktionen a und e haben also entgegengesetzte Vorzeichen. Auf die theoretische Möglichkeit einer Ausnahme wird im letzten Kapitel dieses Bandes hingewiesen werden. Die Bedeutung der Funktionen k und l wird klar, wenn man zuerst $p = Const$ und dann $v = Const$ setzt.

Die drei Ausdrücke für dQ, welche ein und derselben Zustandsänderung entsprechen, müssen identisch sein; sie müssen bei der Vertauschung des einen Paares der unabhängig Veränderlichen mit einem anderen ineinander übergehen. Hieraus ergiebt sich die Beziehung der sechs Funktionen k, l, a, e, c_v und c_p zu einander; vier derselben lassen sich durch die übrigen zwei ausdrücken. Hierbei werden die Differentialquotienten (26) auftreten, welche durch die Koeffizienten α, β und γ ausgedrückt werden, die durch die Gleichung (30) miteinander verbunden sind. Auf diese Weise können schliefslich k, l, a, e und γ durch α, β, c_v und c_p, d. h. durch die uns am besten bekannten Gröfsen ausgedrückt werden.

Setzen wir in (40, b) statt v und t die Veränderlichen p und t ein, so wird v eine Funktion von p und t; es ist

$$dQ = a dv + c_v dt = a\left[\frac{\partial v}{\partial p}dp + \frac{\partial v}{\partial t}dt\right] + c_v dt.$$

Diese Formel mufs mit der Formel $dQ = e dp + c_p dt$ identisch sein; hieraus erhält man die Gleichungen

$$e = a\frac{\partial v}{\partial p} \quad \text{(41, a)}$$

und $c_p = a\frac{\partial v}{\partial t} + c_v$, oder

$$c_p - c_v = a\frac{\partial v}{\partial t} \quad \text{(41, b)}$$

Formel (41, a) zeigt deutlich, dafs a und e entgegengesetzte Vorzeichen haben, denn man kann sie auch in der Form $e = -a\beta v$ schreiben. Vergleicht man (40, a) mit (40, b), so erhält man zwei Formeln, aus denen man mit Hülfe von (27) leicht ableiten kann:

$$\left.\begin{aligned} l &= c_v\frac{\partial t}{\partial p} \\ k &= a + c_v\frac{\partial t}{\partial v} \end{aligned}\right\} \quad \text{(41, c)}$$

Die Gleichungen (41, a), (41, b), (41, c), (29) und (30) ermöglichen es, die Gröfsen γ, k, l, a, e durch α, β, c_v, c_p, d. h. durch die Koeffizienten der Ausdehnung und der Kompression und die zwei Wärmekapazitäten auszudrücken:

$$\gamma = \frac{\alpha v_0}{\beta p_0 v} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (41, d)$$

$$\left.\begin{aligned} k &= c_p \frac{\partial t}{\partial v} = \frac{c_p}{\alpha v_0} \quad ; \quad a = \frac{c_p - c_v}{\alpha v_0} \\ l &= c_v \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{\beta v c_v}{\alpha v_0} \quad ; \quad l = -\frac{(c_p - c_v)\beta v}{\alpha v_0} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (41, f)$$

Führt man k und l in (40, a) ein, so erhält man die wichtige Formel:

$$dQ = c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp \quad \ldots \quad (41, g)$$

§ 9. Formeln, welche aus dem ersten Hauptsatze folgen. Der erste Hauptsatz lautet: Die Wärme ist eine Form der Energie: folglich ist eine gewisse Wärmemenge Q einer gewissen Arbeitsleistung r äquivalent und wird zur Leistung von Arbeit Wärme verbraucht. Der erste Hauptsatz läfst sich durch die allgemeine Gleichung $Q = Ar$ oder durch Formel (31) ausdrücken; in letzterer Formel ist der Verbrauch eines Teiles der Wärme zur Leistung von äufserer Arbeit deutlich ausgedrückt. Ein Vergleich der Formeln (31) und (38, a) ergiebt den Ausdruck für die Differenz zwischen den beiden Differentialquotienten in der Ungleichheit (39). Es ist

$$dQ = dU + Apdv \quad \text{und} \quad dQ = Xdx + Ydy.$$

Diese Ausdrücke müssen identisch werden, wenn man in die erste Formel

$$dU = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy \quad \text{und} \quad dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy$$

einsetzt. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichungen

$$X = \frac{\partial U}{\partial x} + Ap \frac{\partial v}{\partial x} \quad \text{und} \quad Y = \frac{\partial U}{\partial y} + Ap \frac{\partial v}{\partial y}.$$

Durch Differenzierung erhalten wir:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2 U}{\partial y \partial x} + A \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial y \partial x},$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y} + A \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y}.$$

Subtrahieren wir die untere Gleichung von der oberen, und bezeichnen wir die Differenz auf der rechten Seite mit $AD(x,y)$, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} &= AD\,(x,y) \\ D\,(x,y) &= \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial p}{\partial x} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (42)$$

Diese Gleichung wollen wir als **erste Grundgleichung** bezeichnen. Man kann dieselbe als den allgemeinsten Ausdruck für die als Folgerung aus dem ersten Hauptsatze erhaltene Beziehung betrachten. Sie bestätigt mit besonderer Deutlichkeit die Ungleichheit (39), welche zeigt, dafs der Ausdruck $dQ = Xdx + Ydy$ nicht das Differential einer Funktion zweier Veränderlichen x und y, sondern ein Ausdruck von der auf S. 436, sub B. betrachteten Art ist. Für die drei Spezialfälle (40) erhalten wir statt (42) die Spezialformeln:

1. $x = v,\quad y = p;\quad \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y} = 1;\quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial x} = 0,$

denn v und p sind die voneinander unabhängigen Veränderlichen;

$$D\,(v,p) = 1.$$

2. $x = v,\quad y = t;\quad \frac{\partial v}{\partial x} = 1;\quad \frac{\partial p}{\partial y} = \frac{\partial p}{\partial t};\quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t} = 0;$

folglich ist

$$D\,(v,t) = \frac{\partial p}{\partial t}.$$

3. $x = p,\quad y = t;\quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0;\quad \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial t};\quad \frac{\partial p}{\partial x} = 1;$

folglich ist

$$D\,(p,t) = -\frac{\partial v}{\partial t}.$$

Auf diese Weise ergeben sich die Formeln, welche zuerst von Clausius abgeleitet wurden und die Beziehungen der Differentialquotienten der Funktionen k, l, a, e, c_v und c_p nach p, v, und t zueinander ausdrücken:

$$\frac{\partial k}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = A \quad \ldots\ldots\ldots \quad (42,\text{a})$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = A\,\frac{\partial p}{\partial t} = A\gamma p_0 = A\,\frac{\alpha v_0}{\beta v}. \quad \ldots \quad (42,\text{b})$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = -\,A\,\frac{\partial v}{\partial t} = -\,A\alpha v_0 \quad \ldots\ldots \quad (42,\text{c})$$

siehe (29) und (30).

Diese Clausiusschen Formeln erhalten ihre große Bedeutung erst durch ihre Kombination mit anderen Formeln, die wir weiter unten entwickeln werden und die aus dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik folgen. An und für sich können die Clausiusschen Formeln schon aus dem Grunde kein sehr großes Interesse erwecken, da sie zu verwickelt sind. Die durch diese Formeln ausgedrückten Gesetzmäßigkeiten beziehen sich nicht direkt auf die uns interessierenden Größen, sondern auf deren Differentialquotienten.

Wir hatten vorausgesetzt, daß die zur äußeren Arbeit verbrauchte Wärmemenge dL in (30, b) gleich $Apdv$ sei. Für den allgemeinen Fall können wir die einer unendlich kleinen Zustandsänderung entsprechende Größe dL in der Form

$$dL = L_x dx + L_y dy$$

schreiben. Es ist in diesem Falle

$$Xdx + Ydy = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + L_x dx + L_y dy.$$

Hieraus

$$X = \frac{\partial U}{\partial x} + L_x$$

$$Y = \frac{\partial U}{\partial y} + L_y,$$

also

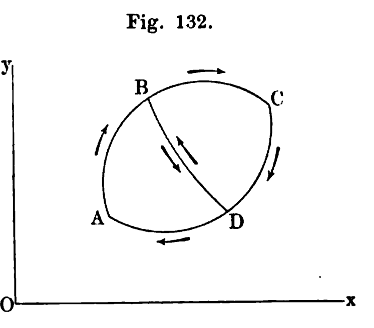
$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial L_x}{\partial y} - \frac{\partial L_y}{\partial y} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42, \mathrm{d})$$

Dies ist eine Verallgemeinerung der Formel (42).

§ 10. **Der Carnotsche Kreisprozeß.** Als Kreisprozeß haben wir die Gesamtheit solcher Zustandsänderungen eines Körpers bezeichnet, bei deren Abschluß der Körper wieder in denselben Zustand gelangt, in dem er sich beim Beginn des Prozesses befand; als Erwärmer und Kühler bezeichneten wir diejenigen Körper, von denen der betrachtete Körper Wärme empfängt oder an die er Wärme abgiebt. Ferner bezeichneten wir den Prozeß als umkehrbar, wenn der Körper denselben sowohl in der einen, als auch in der entgegengesetzten Richtung durchlaufen kann. In beiden Fällen geht der Körper durch die gleichen Zustände; die Reihenfolge, in der die Zustände aufeinander folgen, ist jedoch in diesen beiden Fällen die entgegengesetzte. Wir haben ausführlich die Umkehrbarkeit oder Nichtumkehrbarkeit der Kreisprozesse besprochen. Erwärmer und Kühler können wir mit einem gemeinsamen Namen als Wärmequellen bezeichnen, wobei die Erwärmer als positive, die Kühler als negative Wärmequellen erscheinen.

Wir wollen nun zuerst einige allgemeine Eigenschaften von Kreisprozessen betrachten. Wir sahen, dafs, wenn ein umkehrbarer Prozefs zuerst in der einen und hierauf in der entgegengesetzten Richtung stattfindet, das Endresultat „Null“ ist, d. h., dafs die Gesamtheit beider Prozesse keine Änderung im Weltall hervorruft. Der Körper, welcher die beiden Prozesse ausführt, gelangt in seinen früheren Zustand zurück; die Erwärmer und Kühler des ersten Prozesses dienen im zweiten Prozesse entsprechend als Kühler und Erwärmer, d. h. sie erhalten die abgegebenen Wärmemengen wieder zurück oder geben die aufgenommenen Wärmemengen wieder ab. Hieraus folgt, dafs man zwei solche einander entgegengesetzte Prozesse zu beliebigen gegebenen Prozessen hinzufügen kann, ohne das Resultat zu ändern. Hierauf beruht die Möglichkeit, einen gegebenen umkehrbaren Kreisprozefs in mehrere Prozesse zu zerlegen. Angenommen, es sei der Kreisprozefs $ABCDA$ (Fig. 132) gegeben; ziehen wir eine beliebige Linie BD und fügen die beiden Prozesse BD und DB hinzu. Es ist klar, dafs der gegebene Kreisprozefs identisch ist mit der Gesamtheit der Prozesse $ABDA$ und $BCDB$. In ähnlicher Weise kann man einen gegebenen Kreisprozefs in eine beliebig grofse Anzahl einzelner Kreisprozesse zerlegen.

Fig. 132.



Wenn ein Körper einen umkehrbaren Kreisprozefs durchmacht, so erhält er in einigen Teilen dieses Prozesses Wärme von den Erwärmern, in anderen Teilen giebt er Wärme an die Kühler ab. Bezeichnen wir erstere Wärmemenge mit Q_1, letztere mit Q_2. Ist $Q_1 > Q_2$, so sagen wir, der Kreisprozefs sei in direkter Richtung vollzogen. Q_1 bezeichnen wir als verbrauchte Wärme, Q_2 als übergeführte, d. h. von den Erwärmern auf die Kühler übergeführte Wärme. Die Differenz $Q_1 - Q_2 = q$ wurde zur Leistung von Arbeit verbraucht; wir wollen die Wärmemenge q als nützlich verbrauchte Wärme bezeichnen. Somit geht, falls ein umkehrbarer Prozefs in einer bestimmten Richtung erfolgt, die den Erwärmern entnommene verbrauchte Wärme Q_1 teils (Q_2) auf die Kühler über, teils ($q = Q_1 - Q_2$) wird sie zur Leistung von Arbeit nützlich verbraucht. Erfolgt ein Kreisprozefs in umgekehrter Richtung, so erhält der Körper die Wärmemenge Q_2 von den Kühlern, welche jetzt die Rolle von Erwärmern spielen, indem sie auf den Körper in solcher Reihenfolge einwirken, dafs jeder folgende eine höhere Temperatur besitzt als der vorhergehende. Äufsere Kräfte leisten am

Körper eine Arbeit, als deren Resultat im Körper eine derselben äquivalente Wärmemenge q auftritt. Endlich giebt der Körper an die Erwärmer, welche jetzt die Rolle von Kühlern spielen, die Wärmemenge $Q_1 = Q_2 + q$ ab.

Alles Gesagte wird besonders anschaulich, wenn wir als unabängig Veränderliche v und p wählen und wenn $q = A\sigma$ ist [siehe (37, d) und Fig. 131, S. 461], so dafs $Q_1 = Q_2 + A\sigma$ oder

$$Q_1 - Q_2 = A\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43)$$

Das Verhältnis der nützlich verbrauchten Wärme q zur gesamten verbrauchten Wärme Q_1 bezeichnet man als ökonomischen Koeffizienten oder als Wirkungsgrad des Kreisprozesses, ohne Rücksicht darauf, ob dieser Prozefs umkehrbar ist oder nicht. Bezeichnen wir diesen Koeffizienten mit η, so haben wir

$$\eta = \frac{q}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

Von besonderem Interesse ist ein Kreisprozefs, bei dem der Körper die Wärme Q_1 ausschliefslich von Einem Erwärmer, dessen Temperatur gleich t_1 ist, erhält, und die Wärme Q_2 ausschliefslich an Einen Kühler, dessen Temperatur gleich t_2 ist, abgiebt; wir nehmen an, es sei $t_1 > t_2$.

Wird ein solcher Kreisprozefs von einem Körper in direkter Richtung durchgemacht, so erhält man als Resultat den Übergang von Wärme (Q_2) vom wärmeren auf den kälteren Körper und den Übergang einer gewissen Wärmemenge (q) in Arbeit, welche vom Körper selbst geleistet wird (erstes Paar von Übergängen).

Erfolgt ein derartiger Kreisprozefs in umgekehrter Richtung, so erhält man als Resultat den Übergang von Wärme (Q_2) vom kälteren zum wärmeren Körper und den Übergang einer gewissen Menge Arbeit, die von äufseren Kräften am Körper geleistet wird, in Wärme (q) (zweites Paar von Übergängen).

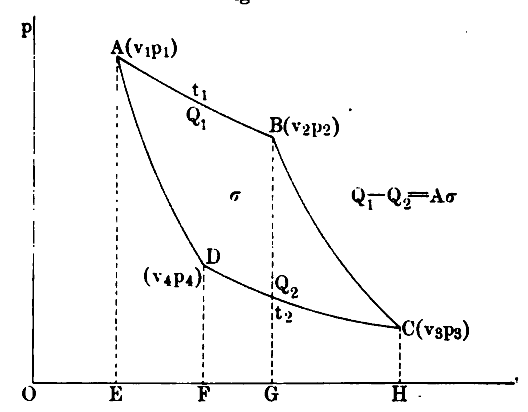
Den Übergang von Wärme von einem Körper zum anderen und ebenso den Übergang von Wärme in Arbeit werden wir als Umwandlungen bezeichnen. Ist der Kreisprozefs umkehrbar, so sind sowohl das erste als auch das zweite Paar von Umwandlungen möglich; ist er jedoch nicht umkehrbar, so ist nur ein Paar derselben möglich.

Von den umkehrbaren Kreisprozessen ist von besonderer theoretischer und historischer Bedeutung der Carnotsche Kreisprozefs (Sadi Carnot, ein Sohn des Generals Carnot aus der Zeit der ersten französischen Revolution und ein Onkel des ehemaligen Präsidenten der französischen Republik, starb im Jahre 1832 im 36. Lebensjahre). Dieser in Fig. 133 dargestellte Prozefs besteht aus zwei isothermischen

und zwei adiabatischen Prozessen. Wählen wir als unabhängig Veränderliche v und p und beginnen wir den Prozefs mit dem durch Punkt A bestimmten Zustande; es sei dabei das Volumen v_1, der



Fig. 133.



Druck p_1, die Temperatur t_1. Der Körper ist von einem Erwärmer umgeben, dessen Temperatur gleich t_1 ist und wird isothermisch ausgedehnt, bis er das Volumen v_2 erreicht, wobei der Druck gleich p_2 wird. Dieser Prozefs wird durch die Isotherme AB dargestellt. Bei der Ausdehnung leistet der Körper Arbeit, der die Fläche $ABGE$ entspricht; aufserdem wird im Körper eine gewisse Arbeit r_1 geleistet, die dem Zuwachs $U_2 - U_1$ der potentiellen (da $t = Const$) Energie des Körpers äquivalent ist. Es ist offenbar, dafs die Wärmemenge Q_1, die der Körper vom Erwärmer erhält, gleich ist:

$$Q_1 = A \times \text{Fläche } ABGE + U_2 - U_1.$$

Sodann wird der Körper adiabatisch bis zum Volumen v_3 ausgedehnt, wobei der Druck gleich p_3 wird; hierbei wird äufsere Arbeit geleistet, die der Fläche $BCHG$ gleich ist, auf Kosten der Energie des Körpers selbst, die von U_2 bis U_3 abnimmt, wobei die potentielle Energie auch zunehmen kann. Hieraus ergiebt sich

$$U_2 - U_3 = A \times \text{Fläche } BCHG$$

oder

$$0 = A \times \text{Fläche } BCHG + U_3 - U_2.$$

Die Temperatur des Körpers fällt dabei von t_1 auf t_2. Hierauf wird der Körper von einem Kühler, dessen Temperatur gleich t_2 ist, umgeben, und so lange komprimiert, bis sein Volumen gleich v_4 und sein Druck gleich p_4 wird, und zwar werden v_4 und p_4 so gewählt, dafs durch den Punkt D der Isotherme CD, welche diesen Prozefs darstellt, die durch den Punkt A gehende Adiabate hindurchgeht. Hierbei leisten äufsere Kräfte die Arbeit $DCHF$; die derselben äquivalente Wärme-

menge wird zum Teil (Q_2) vom Kühler aufgenommen, zum Teil zur Vergröfserung $U_4 - U_3$ der potentiellen Energie des Körpers verwandt. Somit erhalten wir

$$Q_2 = A \times \text{Fläche } DCHF + U_3 - U_4.$$

Zuletzt wird der Körper adiabatisch komprimiert, bis der Zustand v_1, p_1 erreicht wird, wobei die Temperatur wieder gleich t_1 wird. Hierbei leisten äufsere Kräfte die Arbeit $ADFE$, welche zur Vergröfserung des Energievorrats des Körpers von U_4 bis auf U_1 verwandt wird; folglich ist

$$U_1 - U_4 = A \times \text{Fläche } ADFE$$

oder

$$0 = A \times \text{Fläche } ADFE + U_4 - U_1.$$

Addiert man die beiden ersten und die beiden letzten Gleichungen und subtrahiert die Summe der letzteren von der Summe der ersteren, so erhält man:

$$Q_1 - Q_2 = A \times \text{Fläche } [ABGE + BCHG - DCHF - ADFE] \quad \ldots \ldots \quad (44,\text{a})$$

$$Q_1 - Q_2 = A \times \text{Fläche } ABCD,$$

$$Q_1 - Q_2 = A\sigma \quad \ldots \ldots \ldots \quad (44,\text{b})$$

in Übereinstimmung mit (43), S. 470.

Betrachten wir nun den Spezialfall, in welchem für den Körper die innere Arbeit gleich Null ist; in diesem Falle bleibt die Energie, wenn der Körper einem isothermischen Prozefs unterworfen wird, unverändert. Folglich ist $U_2 = U_1$, $U_4 = U_3$, und wir erhalten die interessante Gleichung:

$$\text{Fläche } BCHG = \text{Fläche } ADFE \quad \ldots \ldots \quad (44,\text{c})$$

Dies gilt für zwei beliebige Isothermen und Adiabaten. Ferner haben wir

$$Q_1 = A \times \text{Fläche } ABGE, \quad Q_2 = A \times \text{Fläche } DCHF$$

und

$$Q_1 - Q_2 = A \times \text{Fläche } [ABGE - DCHF] \quad . \quad (44,\text{d})$$

In diesem Falle ist

$$\sigma = ABCD = ABGE - DCHF.$$

Berechnen wir nun den ökonomischen Koeffizienten des Carnotschen Kreisprozesses für den Fall eines idealen Gases, indem wir einige in Bd. I entwickelte Formeln benutzen; diese Formeln werden übrigens im folgenden Kapitel von neuem abgeleitet werden. Für die Arbeit r bei isothermischer Ausdehnung eines idealen Gases hatten wir die Formel

$$r = RT \lg \frac{v_2}{v_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (45,\text{a})$$

in der R die Konstante der Zustandsgleichung $pv = RT$, T die absolute Temperatur ist. Für adiabatische Änderungen hatten wir die Formel $Tv^{k-1} = Const.$ Diese Formel ergiebt für die Adiabate AD (Fig. 133), wenn man $T_1 = t_1 + 273$, $T_2 = t_2 + 273$ setzt:

$$T_1 v_1^{k-1} = T_2 v_4^{k-1}$$

und für die Adiabate BC

$$T_1 v_2^{k-1} = T_2 v_3^{k-1}.$$

Diese beiden Formeln ergeben die interessante Beziehung

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (45,\text{b})$$

Formel (45, a) ergiebt:

$$Q_1 = Ar_1 = ART_1 \, lg \, \frac{v_2}{v_1} \text{ und } Q_2 = Ar_2 = ART_2 \, lg \, \frac{v_3}{v_4}.$$

Infolge von (45, b) können wir schreiben:

$$Q_2 = ART_2 \, lg \, \frac{v_2}{v_1}.$$

Setzen wir Q_1 und Q_2 in Formel (44) für η ein und kürzen wir die gemeinsamen Faktoren, so erhalten wir den Ausdruck für den ökonomischen Koeffizienten des Carnotschen Kreisprozesses für ein ideales Gas:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad \ldots\ldots \quad (46)$$

Derselbe ist also gleich dem Verhältnis der Differenz der Temperaturen des Erwärmers und des Kühlers zu der absoluten Temperatur des Erwärmers. Findet der Prozefs zwischen den Dämpfen siedenden Wassers und schmelzendem Eise statt, so ist

$$T_1 = 373, \quad T_2 = 273$$

und

$$\eta = \frac{100}{373} = 0{,}268,$$

oder angenähert

$$\eta = \frac{4}{15}.$$

Aus der Gleichung (46) lassen sich noch einige interessante Folgerungen ziehen. Dieselbe giebt

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

oder

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Die im Carnotschen Kreisprozeſs von den Wärmequellen abgegebenen oder aufgenommenen Wärmemengen verhalten sich wie die absoluten Temperaturen dieser Wärmequellen. Wir können auch schreiben:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0.$$

Nun wollen wir die Bezeichnung ändern. Es mögen jetzt Q_1 und Q_2 die von den beiden Wärmequellen gelieferten Wärmemengen bedeuten, so daſs Q_2 eine negative Gröſse bedeutet (gleich $-Q_2$ nach der früheren Bezeichnung). In diesem Falle geht die letzte Gleichung in die wichtige

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (46, a)$$

über. Nach dem ersten Hauptsatze ist:

$$Q_1 + Q_2 > 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (46, b)$$

denn $Q_1 + Q_2$ ist die gesamte, bei dem Kreisprozeſs aufgenommene Wärme, welche in Arbeit verwandelt wurde; also ist nach (44, b)

$$Q_1 + Q_2 = A\sigma.$$

Während die Summe der bei dem umkehrbaren Carnotschen Kreisprozesse aufgenommenen Wärmemengen äquivalent der geleisteten Arbeit, folglich nicht gleich Null ist, ist die Summe dieser Wärmemengen, jede dividiert durch die absolute Temperatur der entsprechenden Wärmequelle, gleich Null.

§ 11. Das Prinzip von Le Chatelier-Braun. Im vorhergehenden haben wir den ersten Hauptsatz der Thermodynamik kennen gelernt und gehen nun an das Studium des schwierigsten Teiles dieser Wissenschaft, nämlich des zweiten Hauptsatzes. Wir werden sehen, daſs dieser Satz uns die Möglichkeit giebt, nicht nur neue quantitative Gesetzmäſsigkeiten in den Erscheinungen der unbelebten Natur zu entdecken, was ja auch durch den ersten Hauptsatz ermöglicht wird, sondern auch die qualitative Seite, den Charakter der Erscheinungen, vorauszubestimmen. Eine Hauptbedeutung des zweiten Satzes besteht darin, daſs er die Richtung bestimmt, in welcher ein physikalischer Prozeſs unter gegebenen Bedingungen verläuft. Eine ausführlichere Charakteristik des zweiten Hauptsatzes werden wir im nächsten Paragraphen zu geben versuchen.

Als Einführung in die weiteren Untersuchungen wollen wir zuerst das Prinzip von Le Chatelier-Braun betrachten. Dasselbe giebt weniger, als der zweite Hauptsatz, denn es sagt uns nichts über die quantitativen Gesetze der physikalischen Erscheinungen.

Es hat aber mit dem zweiten Hauptsatze gerade die interessanteste Seite gemeinsam: es giebt uns die Möglichkeit, die Richtung anzugeben, in welcher unter gegebenen Bedingungen ein physikalischer Prozefs verläuft. Es könnte nun scheinen, dafs das Prinzip von Le Chatelier-Braun neben dem zweiten Hauptsatz, der ja bedeutend mehr giebt, bedeutungslos sei. Dem ist aber nicht so! Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes zur Analyse der physikalischen Erscheinungen bedarf bedeutender Kenntnisse und grofser Vorsicht bei den Deduktionen, die einen mathematischen, durchaus nicht immer ganz einfachen Charakter besitzen. Das Prinzip von Le Chatelier-Braun stellt sich als einfache, leicht zu behaltende Regel dar und kann besonders in mnemotechnischer Beziehung unschätzbare Dienste leisten. Es giebt uns die Möglichkeit, nicht nur verwickelte Gesetzmäfsigkeiten leicht zu behalten, sondern auch in manchen schwierigen Fällen uns schnell zu orientieren und sogar neue Erscheinungen vorherzusagen. Seine Kenntnis sollte in höherem Mafse verbreitet sein, als dies gegenwärtig der Fall ist, und vor allem sollte es in den Schulen gelehrt werden, wo es den für die Schule noch durchaus nicht reifen zweiten Hauptsatz ersetzen könnte.

Das Prinzip wurde zuerst von Le Chatelier (1884) ohne Beweis gegeben; sodann wurde es von Braun (1887 und ausführlicher 1888) einem eingehenden Studium unterworfen und bei dieser Gelegenheit auch seine logische Notwendigkeit bewiesen. Wir wollen nun das Prinzip besprechen.

Es sei ein Körper oder ein System gegeben, welches sich in einem bestimmten Zustande befindet. Der Körper werde nun einer äufseren Einwirkung unterworfen; infolgedessen findet in ihm eine Veränderung statt, welche dadurch merkbar wird, dafs ein den Zustand des Körpers bestimmender Parameter sich quantitativ ändert. Das Prinzip von Le Chatelier-Braun antwortet auf die Frage nach der Richtung, in welcher sich der betreffende Parameter ändert, ob er gröfser oder kleiner wird.

Das Prinzip von Le Chatelier-Braun lautet nämlich: Jede äufsere Einwirkung ruft in einem Körper oder einem System eine Änderung in solcher Richtung hervor, dafs infolge dieser Änderung der Widerstand des Körpers oder des Systems gegen die äufsere Einwirkung vergröfsert wird.

Um aber zu bestimmen, in welchem Falle der Widerstand vergröfsert wird, mufs eine andere physikalische Erscheinung, die in dem Körper oder System vor sich gehen kann, bereits bekannt sein. Das betrachtete Prinzip giebt also stets einen Zusammenhang zwischen den Richtungen zweier Prozesse, die in dem Körper oder System stattfinden können. Ist der eine Prozefs bekannt,

so weist uns das Prinzip auf die Notwendigkeit und die Richtung des zweiten Prozesses hin.

Wir können das Prinzip noch in anderer Weise formulieren. Die äufsere Ursache bewirkt, dafs ein gewisser Parameter x, der den Zustand des Körpers oder Systems bestimmt, einer direkten Änderung unterworfen wird. Zugleich ändert sich ein anderer Parameter y in solcher Richtung, dafs hierdurch die Änderung des Parameters x, also die durch die äufsere Ursache hervorgerufene direkte Wirkung, verkleinert wird. Der Parameter x ist der direkt leidende, der Parameter y eilt ihm gleichsam zu Hülfe.

Der in dem Körper vor sich gehende Prozefs (Änderung des zweiten Parameters y) erhöht also die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen die äufsere Einwirkung, die seinen Zustand zu ändern strebt. Der Körper wehrt sich gleichsam gegen die äufsere Einwirkung, er ist gleichsam bestrebt, diese Einwirkung nach Möglichkeit abzuschwächen. Man kann auch sagen, der Körper habe das Bestreben, nach Möglichkeit seinen Zustand unverändert zu erhalten, den status quo aufrecht zu erhalten.

Fafst man das Accommodationsvermögen der Tiere und Pflanzen in dem Sinne auf, dafs in den Organismen unter dem Einflufs äufserer Einwirkungen Änderungen stattfinden, durch welche dieselben gegen jene Einwirkungen widerstandsfähiger werden, so kann man die durch das Le Chatelier-Braunsche Prinzip ausgedrückte Eigenschaft der toten Materie als eine Art von Accommodationsvermögen derselben betrachten.

Wir wollen nun an einer gröfseren Reihe von Beispielen die Anwendbarkeit des Prinzips darlegen; wir wählen diese Beispiele aus allen Teilen der Physik, sowohl aus den bereits von uns betrachteten als auch aus den später folgenden. Die ersten Beispiele besprechen wir ausführlicher; bei den weiteren werden kurze Andeutungen genügen.

1. Der auf einen Körper wirkende äufsere Druck wird plötzlich vergröfsert. Der direkt leidende Parameter ist das Volumen v des Körpers; wir haben also $x = v$. Die Verkleinerung von v ist aber von einer Änderung der Temperatur t begleitet, so dafs also $y = t$ ist. Es fragt sich nun, welche Richtung diese letztere Änderung haben mufs. Das Prinzip von Le Chatelier-Braun sagt, dafs die Änderung von t den Körper gegen die äufsere Wirkung, welche das Volumen v zu verkleinern sucht, widerstandsfähiger machen mufs; sie mufs also an und für sich eine Vergröfserung des Volumens hervorrufen. Hieraus folgt sofort der Satz: Ein Körper, der sich bei der Erwärmung ausdehnt, mufs sich bei Erhöhung des Druckes, d. h. Verminderung des Volumens, erwärmen; ein Körper, der sich bei Erwärmung zusammenzieht (Wasser unter 4°), mufs sich bei Erhöhung des Druckes abkühlen.

Später werden wir diesen Satz thermodynamisch entwickeln und dabei auch die quantitative Seite, d. h. die Gröfse der Temperaturänderung berechnen. Die Frage nach der rein qualitativen Seite entscheidet, wie wir sehen, ohne alle Rechnungen, das Prinzip von Le Chatelier-Braun. Die entgegengesetzte äufsere Einwirkung, d. h. eine plötzliche Verringerung des äufseren Druckes, mufs auch die entgegengesetzte Temperaturänderung zur Folge haben.

Wir haben es in dem betrachteten Beispiel mit zwei physikalischen Prozessen zu thun: Änderung des Volumens v durch Erwärmung und Änderung der Temperatur t durch Erhöhung des Druckes. Wir setzen voraus, dafs der erstere Prozefs für den gegebenen Körper in einer uns bekannten Richtung verlaufe und bestimmten die Richtung des zweiten Prozesses auf Grund des Prinzips von Le Chatelier-Braun. Selbstverständlich hätten wir auch umgekehrt schliefsen können, wenn die Richtung des zweiten Prozesses uns bekannt wäre. Wir könnten dann fragen: in welcher Richtung ändert sich das Volumen v bei Erwärmung des Körpers? Hier spielt die Erwärmung die Rolle der äufseren Einwirkung und es ist $x = t$ der direkt leidende Parameter. Der zweite Parameter $y = v$ mufs sich in solcher Richtung ändern, dafs $x = t$ verkleinert wird, und wir haben den Satz: Wenn ein Körper bei Vergröfserung des Druckes sich erwärmt (oder abkühlt), so mufs er bei Erwärmung sich ausdehnen (oder entsprechend zusammenziehen).

2. Ein analoges Beispiel bietet die Dehnung eines Stabes oder Drahtes. Die äufsere Ursache ist die Vergröfserung der Zugkraft, der direkt leidende Parameter x ist die Länge l des Drahtes. Der zweite Parameter y ist auch hier die Temperatur t. Das Prinzip giebt wie oben: Wenn ein Draht bei Erwärmung sich verlängert, so mufs er bei Dehnung sich abkühlen; wenn er bei Erwärmung kürzer wird (gespannter Kautschuk), so mufs er bei Dehnung sich erwärmen. Auch dieser Satz kann, wie der obige und wie alle weiter unten folgenden, umgekehrt werden.

3. Es sei ein System gegeben, welches aus einem Stoff in zwei verschiedenen Zuständen besteht, wobei der Begriff des Zustandes im elementaren, d. h. engen Sinne zu verstehen ist. Hierher gehören die Fälle, wo die beiden Zustände sind: fest und flüssig (z. B. Eis und Wasser), fest und gasförmig (Eis und Wasserdampf), flüssig und gasförmig oder endlich zwei allotrope Zustände derselben Substanz (z. B. rhombischer und monokliner Schwefel). Wir werden weiter unten sehen, dafs die beiden Teile eines solchen Systems als Phasen bezeichnet werden; das System selbst ist ein zweiphasiges. Wir unterscheiden die erste und die zweite Phase, indem wir sagen, dafs die erste Phase in die zweite bei Erhöhung der Temperatur übergeht. Das zweiphasige System kann unter gegebenen Bedingungen (Druck p) nur

bei der Übergangstemperatur t existieren. Ist der Druck p gegeben, so stellt sich die Temperatur t von selbst ein (Eis — Wasser); ist die Temperatur gegeben, so bildet sich in dem System von selbst der Druck p (Wasser — gesättigter Dampf). Das Gewichtsverhältnis μ der zweiten Phase zur ersten bildet einen der den Zustand des Systems bestimmenden Parameter.

Es werde nun dem System bei konstantem Druck eine Wärmemenge Q zugeführt. Der direkt angegriffene Parameter ist die Temperatur; $x = t$. Es findet aber sofort eine Vergröfserung von μ statt, d. h. ein Teil der ersten Phase geht in die zweite über und dieser Übergang ist stets mit einem Wärmeverbrauch verbunden. Die latente Wärme des Überganges (Schmelzen, Verdampfen, allotropische Verwandlung) wird zu innerer Arbeit aufgebraucht. Es ist also hier $y = \mu$. Wir können sagen: die latente Wärme des Überganges aus der ersten Phase in die zweite mufs stets eine positive Gröfse sein.

4. Genau das gleiche bezieht sich auf einen Körper, der teilweise dissociiert ist, z. B. auf Joddampf, welcher teilweise nach der Formel $J_2 = J + J$, oder auf $CaCO_3$, welches teilweise in CaO und CO_2 dissociiert ist. Jede Wärmezufuhr erhöht die Dissociation, welche mit Absorption von latenter Wärme verbunden ist.

5. Es sei ein in stabilem Gleichgewicht befindliches chemisches System gegeben. Jede Erwärmung desselben verschiebt das Gleichgewicht in derjenigen Richtung, in welcher die chemische Reaktion unter Wärmeabsorption stattfindet. Erhöhung der Temperatur befördert also endothermische Reaktionen. So bilden sich Ozon, Acetylen und Cyan leicht bei sehr hohen Temperaturen, während andere Stoffe, deren Bildung exothermisch verläuft, zersetzt werden, z. B. Kohlenoxyd in Kohle und Kohlendioxyd ($2\,CO = C + CO_2$).

6. Eines der oben betrachteten zweiphasigen Systeme werde einer Druckerhöhung unterworfen. Es fragt sich: in welcher Richtung wird sich das Verhältnis μ ändern, d. h. also ein Übergang aus einer Phase in die andere stattfinden? Fassen wir unser Prinzip als Ausdruck des Anpassungsvermögens der Materie auf, so finden wir sofort die Antwort: es mufs diejenige Phase aus der anderen entstehen, welche das kleinere specifische Volumen besitzt. Hat also die zweite Phase, wie das meistens der Fall ist, das gröfsere Volumen, so findet bei Erhöhung des Druckes ein Übergang aus der zweiten in die erste Phase statt. Dieser Übergang ist mit Wärmeentwicklung verbunden und mufs in solchen Systemen dem gröfseren Druck eine höhere Gleichgewichtstemperatur entsprechen. Wenn aber die zweite Phase das kleinere specifische Volumen hat, wie in dem System Eis — Wasser, oder in dem Falle der zweiten Umwandlung von NH_4NO_3 bei etwa 82.5^0 (s. weiter unten), so mufs bei Erhöhung des Druckes ein Übergang aus der ersten

Phase in die zweite stattfinden; hierbei findet ein Wärmeverbrauch statt und die Temperatur des neuen Gleichgewichtszustandes ist niedriger als die des alten.

7. Ebenso wird in dem Falle der Dissociation eine Druckerhöhung den Grad der Dissociation in solcher Richtung ändern, dafs der entstehende Körper das kleinere specifische Volumen besitzt. Ist die Dissociation von keiner Volumänderung begleitet (z. B. in dem Falle $2JH = J_2 + H_2$), so hat die Druckänderung keinen Einflufs auf den Grad der Dissociation.

8. Wird ein chemisches System bei konstanter Temperatur komprimiert, so verschiebt sich das Gleichgewicht in derjenigen Richtung, in welcher die chemische Reaktion mit einer Volumverminderung verbunden ist.

9. In eine reine Flüssigkeit werde ein löslicher Körper, z. B. ein Salz gebracht. Welche Temperaturänderung findet statt? Das Prinzip sagt uns, dafs die Richtung der Temperaturänderung eine solche sein müsse, dafs die Auflösung möglichst gehindert wird — es findet Abkühlung statt.

10. Ein löslicher Körper wird in das zweiphasige System festflüssig gebracht, z. B. ein Salz in eine Mischung von Eis und Wasser. In welcher Richtung verschiebt sich bei konstant gehaltener Temperatur das Gleichgewicht des Systems, d. h. findet ein Übergang aus einer Phase in die andere statt? Das Prinzip von Le Chatelier-Braun antwortet: in solcher Richtung, dafs die entstehende Lösung eine möglichst geringe Konzentration erhält. Dem entspricht offenbar die Neubildung der flüssigen Phase; ein Teil der festen Phase mufs schmelzen.

11. Ein Salz wird in eine Flüssigkeit gebracht, die mit ihrem Dampf in Berührung steht. Aus demselben Grunde wird bei unveränderter Temperatur ein Teil des Dampfes flüssig werden. Der Dampfdruck einer Lösung mufs geringer sein als der der reinen Flüssigkeit.

12. Eine gesättigte Lösung, die einen Überschufs an gelöstem Stoff enthält, wird erwärmt. Findet weitere Auflösung oder Ausscheidung eines Teiles der gelösten Substanz statt? Unser Prinzip antwortet: es mufs derjenige Vorgang stattfinden, der mit einer Wärmeabsorption verbunden ist. Dies giebt uns sofort den Satz: Mit steigender Temperatur wächst die Löslichkeit eines Stoffes, wenn die Lösung mit Abkühlung, sie sinkt, wenn die Lösung mit Erwärmung verbunden ist. Oder auch umgekehrt: steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, so ist die Auflösung mit Abkühlung verbunden; sinkt die Löslichkeit bei steigender Temperatur ($FeSO_4 + 7H_2O$ zwischen 98° und 156°, $3CdSO_4 + 8H_2O$ über 68°, $MnSO_4$ über 57°, s. Bd. I), so mufs die Auflösung mit Erwärmung verknüpft sein.

13. Eine gesättigte Lösung, die einen Überschufs an gelöstem Stoff enthält, wird einer Druckvergröfserung unterworfen. Es findet weitere

Auflösung statt, wenn die Auflösung mit Volumkontraktion, dagegen teilweise Ausscheidung des gelösten Stoffes, wenn die Auflösung mit Volumvergröfserung verbunden ist.

14. Die Oberfläche einer Flüssigkeit wird vergröfsert; in welcher Richtung ändert sich die Temperatur der Flüssigkeit? Unser Prinzip antwortet: in derjenigen, welche einer erhöhten Oberflächenspannung entspricht. Da die Oberflächenspannung bei Erwärmung stets kleiner wird, so mufs die Temperatur der Flüssigkeit bei Vergröfserung ihrer Oberfläche sinken (s. weiter unten).

15. Aus dem Gebiete der elektrischen und magnetischen Erscheinungen lassen sich zahllose Beispiele der Anwendung des Prinzips von Le Chatelier-Braun angeben. Wir begnügen uns mit einigen wenigen.

Ein galvanisches Element wird erwärmt; in welcher Richtung ändert sich die elektromotorische Kraft? Sie wächst, wenn das Element während des Stromdurchganges sich abkühlt; sie sinkt, wenn es sich erwärmt.

Ein galvanisches Element wird einer Druckerhöhung ausgesetzt; in welcher Richtung ändert sich die elektromotorische Kraft? Sie wächst, wenn die während des Stromdurchganges in dem Element stattfindenden chemischen Reaktionen mit Volumverminderung, sie sinkt, wenn die Reaktionen mit Volumvergröfserung verbunden sind.

Ein elektrischer Strom wird durch eine Lötstelle geleitet; welche Temperaturänderung entsteht in der Lötstelle aufser der gewöhnlichen Erwärmung durch den Strom? Die Temperaturänderung der Lötstelle hat eine solche Richtung, dafs der durch dieselbe hervorgerufene Thermostrom dem anfänglich gegebenen Strom entgegengerichtet ist (Erscheinung von Peltier).

Wird durch einen engen Kanal oder eine poröse Scheidewand eine in geschlossenem Kreise befindliche Flüssigkeit hindurchgeprefst, so entsteht in jenem Kreise ein elektrischer Strom, dessen Richtung eine solche ist, dafs die durch ihn hervorgerufene Erscheinung der elektrischen Endosmose bestrebt ist, die Flüssigkeit in der ihrer Bewegung entgegengesetzten Richtung zu treiben.

Weitere Beispiele geben die Erscheinungen der elektrochemischen Polarisation, der Piezoelektrizität, der Pyroelektrizität, der Induktion, die Beziehungen zwischen Deformation und Magnetisierung u. s. w. Wir werden dieselben im Bd. IV kennen lernen.

§ 12. Allgemeine Bemerkungen über den Charakter und über das Studium des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

Derjenige Teil der Wärmelehre, welcher von dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik handelt, unterscheidet sich in hohem Grade von allen anderen Teilen der theoretischen Physik, sowohl bezüglich des

allgemeinen Charakters, als auch der Art und Methode der Herleitung des wissenschaftlichen Materiales. Hierin liegt eine Quelle ganz aufserordentlicher Schwierigkeiten für den Anfänger, welcher selbstverständlich erwartet, auch in diesem Kapitel der Physik mehr oder weniger dieselben Methoden der Forschung zu finden, mit denen er sich durch das Studium der anderen Teile der Physik vertraut gemacht hat. Statt dessen findet er dogmatisch hingestellte, in Worten oder analytisch durch Formeln ausgedrückte Sätze und vielfach Verallgemeinerungen, deren logische Begründung durchaus nicht einwandsfrei ist, oder sehr allgemein gehaltene Behauptungen, die nicht streng bewiesen, sondern nur durch die Betrachtung einzelner spezieller Beispiele mehr oder weniger plausibel gemacht werden.

Besonders schwierig wird aber die Lage des Lernenden, wenn er, unbefriedigt durch das eine Lehrbuch, zu einem oder gar zu mehreren anderen greift. Er findet die allerverschiedenartigste Behandlungsweise des wissenschaftlichen Stoffes und nur in den endgültig abgeleiteten Gleichungen eine gewisse Übereinstimmung. Vor allem findet er aber, dafs die als Ausgangspunkte dienenden, dogmatisch hingestellten Sätze in den verschiedenen Lehrbüchern in so hohem Mafse verschieden lauten, dafs es ihm kaum möglich ist, auch nur eine entfernte Verwandtschaft zwischen diesen Sätzen aufzufinden. Zugleich mit den Ausgangspunkten ändert sich dann auch der ganze Aufbau des wissenschaftlichen Gebäudes.

Wir wollen es versuchen, die Aufgabe des Studierenden zu erleichtern, indem wir den speziellen Charakter des vom zweiten Hauptsatz handelnden Kapitels klarlegen und die Ursachen angeben, woher der als Grundlage dienende, dogmatisch hingestellte Satz so total verschiedenartig lauten kann und woher dieses Kapitel auf ganz andere Weise aufgebaut werden darf und mufs, als die übrigen Teile der theoretischen Physik.

In den anderen Teilen der theoretischen Physik geschieht der Aufbau des wissenschaftlichen Materiales wohl hauptsächlich auf eine der beiden folgenden Arten:

1. Durch Beobachtung oder Versuche ist ein gewisses, streng oder auch nur angenähert gültiges Gesetz aufgefunden worden, welches als Ausgangspunkt dient. Auf deduktivem Wege werden aus diesem Gesetze Folgerungen abgeleitet und, soweit möglich, an der Erfahrung geprüft.

2. Es wird eine Hypothese über die Ursachen oder über den allgemeinen Charakter einer Erscheinungsgruppe aufgestellt und aus dieser werden, wie oben, Folgerungen abgeleitet und empirisch geprüft.

Das Gemeinsame in diesen beiden Arten des Aufbaues liegt darin, dafs als Ausgangspunkt ein klar hingestellter und, wenigstens vorläufig, als Wahrheit angenommener Satz dient. Wir wollen ihn den Satz A

nennen. Dieser Satz A bildet das Zentrum der betreffenden Lehre; aus ihm werden nach verschiedenen Richtungen Folgerungen gezogen, die zu gewissen Spezialsätzen B_1, B_2, B_3 ... führen. Jeder dieser Sätze kann wiederum durch tieferes Eingehen in gewisse Probleme oder durch weitere Spezialisierung zu neuen zahlreicheren Sätzen C_1, C_2, C_3 ... führen u. s. w. So entsteht allmählich ein Kapitel der theoretischen Physik, zergliedert sich der Stoff, wächst der Umfang des wissenschaftlichen Gebäudes mit seinen oft zahllosen Verzweigungen. Unverändert bleibt der zentrale Ausgangspunkt A, denn mit ihm fällt das ganze Kapitel. Bildlich könnte man diese Art der Entstehung eines Kapitels der theoretischen Physik als zentrifugale bezeichnen. Ausgehend vom Zentrum, wächst das wissenschaftliche Material nach allen Richtungen. Die Methode ist eine deduktive, eine vom Allgemeineren zum Spezielleren niedersteigende.

Einen vollkommen anderen Charakter hat die Lehre von den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik.

Vor allem ist zu bemerken, dafs es sich hier nicht, wie in allen übrigen Kapiteln der Physik, um eine mehr oder weniger eng begrenzte Gruppe von physikalischen Erscheinungen, sondern um die Gesamtheit aller physikalischen Vorgänge handelt, die in dem unserer Beobachtung zugänglichen Teile der Welt vor sich gehen.

Die Betrachtung dieser Gesamtheit von Vorgängen erweckt zunächst die Überzeugung, dafs ein allgemeines Gesetz existiert, welches alle physikalischen Vorgänge beherrscht und die rein quantitative Seite derselben bestimmt. Dieses Gesetz wird durch den ersten Hauptsatz der Thermodynamik in klarer, endgültiger und erschöpfender Weise ausgesprochen, und zwar in allgemeinster Form als Prinzip der Erhaltung der Energie.

Nun führten aber weitere Betrachtungen und Überlegungen, die zuerst Sadi Carnot (1824) anstellte und dann (um 1855) Clausius und W. Thomson (Lord Kelvin) weiter entwickelten, zu der Überzeugung, dafs die Gesamtheit aller physikalischen Erscheinungen noch von einem zweiten Gesetz beherrscht wird, welches vor allem die qualitative Seite der Erscheinungen bestimmt, und zwar speziell die Richtung, in welcher dieselben verlaufen. Es existiert unzweifelhaft ein umfassendes Weltgesetz A, welches aussagt, in welchen Richtungen der Ablauf der physikalischen Erscheinungen möglich und in welchen er unmöglich ist, und es handelt sich darum, erstens dieses zentrale Gesetz zu finden und sodann, von ihm ausgehend, auf dem üblichen deduktiven Wege alle möglichen Folgerungen aus ihm zu ziehen und auf diese Weise ein theoretisches Lehrgebäude zu errichten. Wie früher, folgen aus dem Gesetze A zunächst eine Reihe sehr allgemeiner Gesetze B_1, B_2, B_3 ..., aus diesen speziellere Gesetze C_1, C_2, C_3 ..., aus diesen noch speziellere D_1, D_2, D_3 ... u. s. w.

Wir wissen von dem Gesetze A nur, dafs es existiert, und dafs sich in ihm einer der gewaltigsten und tiefsten, vielleicht der gewaltigste und tiefste Gedanke ausdrückt, und wir hoffen, dafs der menschliche Geist fähig ist, denselben zu erfassen.

Wir wollen nun annehmen, dafs das Wesen des Satzes A bis jetzt überhaupt nicht bekannt ist, dafs es noch nicht gelungen ist, den innersten zentralen Kern des zweiten Hauptsatzes zu formulieren, und dies dürfte höchstwahrscheinlich den Thatsachen entsprechen: der Satz A wird, genau genommen, bis heute gesucht und wir können nicht absolut überzeugt sein, dafs er überhaupt je gefunden wird, dafs sein Verständnis dem menschlichen Geiste zugänglich ist. Es könnte ja sein, dafs das Wesen des zweiten Hauptsatzes mit solchen Eigenschaften der Welt als Ganzem oder der Materie verknüpft sind, die sich gänzlich aufserhalb unseres Horizontes befinden.

Die Aufgabe der Wissenschaft ist es nun, sich dem Satze A so weit als möglich zu nähern und einen möglichst grofsen Teil des oben erwähnten, von A ausgehenden und aus zahllosen Verzweigungen bestehenden Gebietes kennen zu lernen. Innerhalb dieses Gebietes befinden sich die sehr allgemeinen Sätze B, die spezielleren C, die noch spezielleren D u. s. w. Jeder dieser Sätze ist der Ausgangspunkt eines verzweigten Gebietes, welches um so gröfser ist, je mehr der betreffende Satz sich dem Satze A nähert. Ist einer jener Sätze gefunden, so findet Erschliefsung dieses Gebietes auf Grund des betreffenden Satzes auf dem gewöhnlichen deduktivem Wege statt, und in derjenigen Art und Weise, die wir oben als zentrifugal bezeichnet haben.

Da der Satz A unbekannt ist, mufste sich der betreffende Teil der Thermodynamik historisch in folgender Weise entwickeln. Durch Betrachtung einer gewissen, eng begrenzten Gruppe von physikalischen Erscheinungen wurde auf die Existenz eines gewissen, nur auf diese Gruppe anwendbaren Satzes geschlossen. Er wurde nicht abgeleitet, sondern erraten und dogmatisch aufgestellt. Durch Vergleich aller Folgerungen, die sich aus ihm ziehen lassen, d. h. des ganzen von ihm ausgehenden wissenschaftlichen Gebietes mit der Erfahrung, konnte bewiesen werden, dafs der Satz unzweifelhaft richtig ist. Nehmen wir an, es sei dies der Satz E_1. Durch Betrachtung einer anderen Gruppe von Erscheinungen wurde in ähnlicher Weise ein Satz E_2 erschlossen, dann vielleicht ein Satz E_3 u. s. w. Geleitet durch gewisse Analogien wurde nun gezeigt, dafs die sämtlichen Sätze E in einem allgemeineren Satze D_1 enthalten sind. Von einer Ableitung des Satzes D_1 aus den Sätzen E kann keine Rede sein; höchstens kann der Übergang von den Sätzen E zu dem Satze D_1 durch Betrachtungen allgemeiner Natur mehr oder weniger plausibel gemacht werden. Die sämtlichen bereits feststehenden Sätze E und die von diesen Sätzen

ausgehenden bereits erschlossenen Gebiete müssen selbstverständlich aus dem Satze D_1 folgen. Der Satz D_1 wird dogmatisch aufgestellt. Aus ihm folgen nun aber aufser den Sätzen E_1, E_2, E_3 u. s. w. noch eine Reihe neuer Sätze E_p, E_q, E_r u. s. w., von denen neue Verzweigungen ausgehen. Wird nun das gesamte von dem Satze D_1 ausgehende Gebiet, welches die früher erschlossenen, von den Sätzen E_1, E_2, E_3 ... ausgehenden Gebiete in sich enthält, durchforscht, so kann man durch Vergleich mit der Erfahrung dahin gelangen, dafs der Satz D_1 als zweifellos richtig angenommen werden kann.

Auf ähnlichem Wege können andere Sätze D_2, D_3 ... gefunden werden. Alle diese Sätze mögen nun in einem allgemeineren Satze C_1 enthalten sein, der nicht bewiesen, sondern erraten und dogmatisch hingestellt wird. Dieser Satz beherrscht aufser den bereits durchforschten Gebieten noch ein weites neues Gebiet, dessen Untersuchung dahin führt, den Satz C_1 als richtig anzuerkennen.

Der weitere Weg ist nun klar. Von den Sätzen C_1, C_2 ... gelingt es, zu sehr allgemeinen Sätzen B_1, B_2, B_3 ... aufzusteigen, welche zusammen oder auch jeder einzeln das Gesamtgebiet der physikalischen Erscheinungen beherrschen. Wenn, wie dies thatsächlich der Fall ist, jeder von den Sätzen B für alle physikalischen Erscheinungen gilt, so können diese Sätze nicht voneinander unabhängig sein. Sie sind nur verschiedene Ausdrucksweisen einer und derselben Wahrheit; es sind, bildlich gesprochen, verschiedene Seiten des noch unbekannten Satzes A, falls nicht einer der Sätze B vielleicht gar identisch ist mit dem Satze A.

Wir sehen aus dem Dargelegten, dafs die Lehre vom zweiten Hauptsatze der Thermodynamik einen ganz anderen Charakter hat als die anderen Teile der theoretischen Physik. Nicht deduktiv, sondern immer zuerst induktiv erweitert sich das wissenschaftliche Gebiet. Das Hauptstreben hat die Richtung zu dem unbekannten Zentrum, es ist nicht zentrifugal, sondern in erster Linie zentripetal. Allerdings erschliefst jeder Schritt in der Richtung zum Zentrum neue peripherisch gelegene Gebiete, die in gewöhnlicher Weise, sozusagen zentrifugal durchforscht werden.

Vielleicht dürfte das hier Dargelegte dem Anfänger helfen, die eingangs erwähnten Schwierigkeiten zu überwinden.

Wir haben nun noch einen sehr wichtigen Punkt zu besprechen. In der Nichtbeachtung desselben dürfte die Ursache vielfacher Mifsverständnisse zu suchen sein.

Wie erwähnt, wird der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gegenwärtig durch eine Reihe von Sätzen B_1, B_2, B_3 ... repräsentiert, die jeder als eine „Formulierung" des zweiten Hauptsatzes zu betrachten sind. Jeder dieser Sätze kann gegenwärtig als Ausgangspunkt oder als Grundlage der ganzen Lehre angenommen werden.

Es fragt sich nun, ob man mit einem dieser Sätze auch wirklich auskommt, ob das ganze Gebiet der Thermodynamik, wenn man von dem ersten Hauptsatze absieht, auf einem dogmatisch hingestellten Satze aufgebaut werden kann, oder ob für irgend ein spezielles Erscheinungsgebiet noch ein anderer, ebenfalls dogmatisch einzuführender Hülfssatz notwendig ist? Wir wollen auf diese Frage eine kategorische Antwort geben: Der zweite Hauptsatz, soweit er für **alle** physikalischen Prozesse gültig ist, wird durch einen einzigen dogmatisch hingestellten Satz formuliert. Welche von den verschiedenen möglichen und vorgeschlagenen Formulierungen man auch wählen mag, stets wird der Satz dem Sinne nach aussagen, dafs während des physikalischen Prozesses eine gewisse Gröfse entweder unverändert bleibt oder sich in einer bestimmten Richtung ändern kann (z. B. gröfser werden), dafs aber diese Gröfse unter keinen Bedingungen in umgekehrter Richtung sich ändert (z. B. kleiner wird). Es sind also zwei Fälle möglich: ein sozusagen statischer, wo jene Gröfse unverändert bleibt und ein dynamischer, wo sie sich in einer bestimmten Richtung ändert. Nun haben wir aber gesehen, dafs es umkehrbare und nicht umkehrbare Prozesse giebt. Man sieht sofort, dafs für umkehrbare Prozesse nur der statische Fall möglich ist, denn würde sich jene Gröfse bei einem umkehrbaren Prozesse in der einzig möglichen Richtung ändern, so müfste sie sich bei dem umgekehrten Prozesse (der ja möglich ist) in der entgegengesetzten Richtung ändern, was unmöglich ist. Bei nicht umkehrbaren Prozessen, deren Umkehrung unmöglich ist, wird diese Schlufsweise hinfällig und es bleibt unentschieden, ob bei solchen Prozessen jene Gröfse sich immer ändern **mufs** oder nur ändern **kann.** Die Antwort auf diese spezielle Frage kann aus dem Wortlaut des zweiten Hauptsatzes, soweit er bis jetzt erschlossen ist, nicht gefunden werden. Wenn man daher stets sagt, dafs bei nicht umkehrbaren Prozessen nur der dynamische Fall möglich ist, d. h. jene Gröfse sich ändern mufs, so ist dies ein neuer Satz, der den eigentlichen Hauptsatz ergänzt.

Wir haben es also mit einem Hauptsatze und einem selbständigen Ergänzungssatze zu thun. Auf dem Wege der Erfahrung mufs die Richtigkeit sowohl des einen wie des anderen geprüft werden.

§ 13. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Die Arbeiten von Carnot und Clausius. Wir wollen nun in historischer Reihenfolge die grundlegenden Arbeiten, die zur Erkenntnis des zweiten Hauptsatzes führten, betrachten. Wir werden uns hierbei auf die wichtigsten Arbeiten beschränken, ohne die komplizierte und vielseitige Frage von der wahren Bedeutung des zweiten Hauptsatzes zu erschöpfen.

Carnot kam, indem er die Wärme als ein unzerstörbares Agens ansah und indem er die Bedingungen studierte, unter denen ein Wärmevorrat Arbeit leisten kann (z. B. in Dampfmaschinen), zum Schlufs, dafs Wärme nur dann Arbeit leisten kann, wenn sie von einem wärmeren auf einen kälteren Körper übergeht, mit anderen Worten, wenn sie von einer höheren Temperatur auf eine niedrigere herabsinkt. Die Analogie mit der Bedingung, unter der Wasser Arbeit zu leisten vermag, nämlich beim Fallen von einem höheren Niveau auf ein niedrigeres, führte ihn zu der Vorstellung, dafs das Fallen der Wärme (chutte de la chaleur) als Arbeitsquelle zu betrachten sei. Die Wärme Q, die dem Erwärmer entnommen wird und vollständig auf den Kühler übergeht, leistet, wie Carnot annahm, bei ihrem Fallen eine Arbeit r. Der Ausdruck

$$\eta = \frac{r}{Q} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (46, \text{b})$$

ist der ökonomische Koeffizient des Kreisprozesses, während dessen der Körper dem Erwärmer die Wärmemenge Q entnimmt, dieselbe Wärmemenge Q an den Kühler abgiebt und dabei die Arbeit r leistet. Während des umgekehrten Prozesses „steigt“ die Wärme Q vom Temperaturniveau t_1 auf das Niveau t_2, wozu ein Aufwand von durch äufsere Kräfte geleisteter Arbeit r erforderlich ist. Von den hier angedeuteten Vorstellungen ausgehend, bewies Carnot folgenden Lehrsatz:

Carnotscher Lehrsatz: Der ökonomische Koeffizient eines zwischen einem Erwärmer und einem Kühler sich vollziehenden umkehrbaren Kreisprozesses, d. h. das Verhältnis der Arbeit r zu der vom Erwärmer auf den Kühler übergehenden Wärme ist unabhängig von der Art, d. h. von der Substanz des Körpers, welcher den Kreisprozefs vollzieht. Das heifst: wenn die Körper P und P' den gleichen Kreisprozefs ausführen und die übergehenden Wärmemengen Q bei beiden Körpern die gleichen sind, so müssen auch die erhaltenen Arbeitsmengen r und r' einander gleich sein. Carnot bewies diesen Lehrsatz auf Grund des Prinzips der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile, d. h. der Gewinnung von Arbeit, ohne dafs sich irgend etwas ändert, aus „Nichts“. An der Richtigkeit dieses Prinzips wurde schon lange vor der Entstehung der Lehre von der Energie und ihrer Erhaltung nicht gezweifelt. Der von Carnot selbst für die Richtigkeit seines Lehrsatzes gegebene Beweis ist folgender: Angenommen, es sei $r > r'$; vollziehen wir nun mit dem Körper P einen Kreisprozefs in direkter, mit dem Körper P' einen ebensolchen, aber in umgekehrter Richtung. Das Resultat ist dann folgendes: die Körper P und P' kehren zu ihren früheren Zuständen zurück; die Wärme Q geht vom Erwärmer auf den Kühler über und umgekehrt, so dafs auch in diesen keine Änderungen erfolgen. Ferner wird beim

ersten Prozefs die Arbeit r gewonnen, beim zweiten die Arbeit r' verbraucht. Als Endresultat ergiebt sich die Gewinnung der Arbeit $r - r'$ „aus Nichts", was unmöglich ist. In gleicher Weise wird bewiesen, dafs auch der Fall $r < r'$ nicht möglich ist und dafs folglich $r = r'$ sein mufs.

Dieser Beweis beruht auf einer nicht zutreffenden Vorstellung vom Wesen des Kreisprozesses selbst. Wir wissen, dafs die dem Erwärmer entnommene Wärme nicht vollständig auf den Kühler übergeht, sondern dafs ein Teil derselben als Quelle der Arbeit r dient. Auf diese Weise wird die Richtigkeit des Lehrsatzes selbst in Frage gestellt. Das grofse Verdienst Carnots besteht trotzdem darin, darauf hingewiesen zu haben, dafs die Möglichkeit, Arbeit auf Kosten eines vorhandenen Wärmevorrates zu erhalten, durch den Übergang von Wärme von dem wärmeren auf den kälteren Körper bedingt wird. Seine Arbeit ist in der im Jahre 1824 veröffentlichten Abhandlung „Sur la puissance motrice du feu" dargelegt. Im Laufe eines Vierteljahrhunderts geriet dieselbe fast in Vergessenheit und nur Clapeyron entwickelte (1834) in diesem Zeitraume die Ideen Carnots, indem er sie durch die Einführung der Methode, die Prozesse graphisch darzustellen, leichter verständlich machte. Clausius und W. Thomson (Lord Kelvin) legten fast gleichzeitig (1850) durch Umformung der Ideen Carnots einen festen Grund zu dem, was heute als zweiter Hauptsatz der Thermodynamik bezeichnet wird.

Als die neue Lehre, die Wärme sei eine Art Bewegung, aufkam und als es offenbar wurde, dafs Wärme zur Leistung von Arbeit verbraucht werde, da galt es, aus den Forschungsergebnissen Carnots alles thatsächlich Wahre auszusuchen und in der Sprache der neuen Lehre auszudrücken. Clausius fand, dafs der Carnotsche Lehrsatz in der That richtig ist, wenn man als ökonomischen Koeffizienten das Verhältnis der Arbeit oder der ihr äquivalenten nützlich verbrauchten Wärme $q = Q_1 - Q_2$ zur gesamten, dem Erwärmer entnommenen Wärme Q_1 auffafst. Der Beweis dieses Lehrsatzes kann jedoch nicht auf dem Prinzip der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile basieren; er mufs sich auf ein anderes Prinzip stützen, auf das berühmte Postulat von Clausius, welches man als einen, wenngleich eingeschränkten und auf einen speziellen Fall bezogenen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes auffassen kann. Wir werden zeigen, wie man diesen Grundsatz verallgemeinern kann.

Postulat von Clausius (1850): Wärme kann nicht „von selbst" von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen.

Die Worte „von selbst" geben keine deutliche Erklärung dafür, um was es sich handelt. Der Sinn des Postulats wird verständlich, wenn man ihm folgende Fassung giebt: Der Übergang von Wärme

von einem kälteren auf einen wärmeren Körper kann niemals **das einzige Resultat** irgend einer Kombination von Prozessen sein, die in der unbelebten oder in der belebten Natur stattfinden. Ein solcher Übergang ist als Resultat gewisser Prozesse wohl möglich, jedoch nur in Begleitung gewisser anderer Veränderungen, deren Vorhandensein eben die Bedingung für seine Möglichkeit ist.

Der Schwerpunkt liegt also darin, dafs jener Wärmeübergang zwar wohl hervorgerufen werden kann, dafs er aber niemals allein erhalten werden kann, sondern stets zu gleicher Zeit von einem anderen physikalischen Vorgange begleitet sein mufs. Als derartiger zweiter Vorgang, dessen Gegenwart genügt, um den sonst unmöglichen Wärmeübergang möglich zu machen, können auftreten: Übergang von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, Entstehung von Wärme aus Arbeit, Diffusion zweier Gase (Boltzmann) u. a.

Das Postulat von Clausius läfst sich in hohem Grade erweitern, und zwar in folgender Weise.

Die denkbaren Vorgänge oder, wie wir sie hier nennen wollen, Verwandlungen, lassen sich in zwei Gruppen teilen. Die Verwandlungen der ersten Gruppe können wir als positive oder natürliche, die der zweiten als negative oder unnatürliche bezeichnen.

Zu den positiven oder natürlichen Verwandlungen gehören z. B.:

Übergang von Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper.

Entstehung von Wärme durch Verbrauch von Arbeit.

Gegenseitige Diffusion zweier Gase.

Zu den negativen oder unnatürlichen Verwandlungen gehören z. B.:

Übergang von Wärme von einem kälteren zu einem wärmeren Körper.

Leistung von Arbeit durch Verbrauch von Wärme.

Trennung von Gasen, die ein Gemenge bilden.

Weiter unten werden wir die genauere Charakteristik der positiven und negativen Umwandlungen kennen lernen.

Das Postulat von Clausius in erweiterter Form läfst sich nun durch folgende Sätze ausdrücken:

I. Positive Verwandlungen können „von selbst“ stattfinden.

II. Negative Vewandlungen können niemals „von selbst“ stattfinden, d. h. niemals das **einzige** Resultat irgend welcher Prozesse bilden.

III. Eine negative Verwandlung kann nur dann stattfinden, wenn gleichzeitig eine positive Verwandlung vor sich geht.

Aus den oben angeführten Beispielen positiver Verwandlungen sieht man ohne weiteres, dafs diese auch „von selbst" im gewöhnlichen Sinne des Wortes, d. h. als alleinstehender Prozefs, stattfinden können und auch faktisch beständig vor sich gehen. Dafs die negativen Verwandlungen in diesem Sinne „von selbst" nicht stattfinden können, ist, wenigstens bei einigen derselben, ohne weiteres klar. Satz II besagt nun, dafs diese Verwandlungen sich auch durch keinerlei Kombination irgend welcher Prozesse als einziges Resultat hervorrufen lassen. Sie sind durchaus nicht etwa unmöglich. Sie lassen sich wohl realisieren, aber nicht anders, als zugleich mit einer positiven Verwandlung. Diese positive Verwandlung läfst sich nicht rückgängig machen, ohne dafs zugleich neue Veränderungen in irgend welchen Körpern verbleiben, denn eine positive Verwandlung wird rückgängig gemacht durch eine negative Verwandlung und diese verlangt eben als Begleitung eine neue positive Verwandlung.

Es ist leicht, an einigen Beispielen die obigen drei Sätze zu erläutern. Bei jedem Stofse und bei jeder Reibung sehen wir, dafs Arbeit von selbst in Wärme übergeht; Wärmeleitung und Wärmestrahlung führen Wärme von einem warmen auf einen kalten Körper über. Bei dem direkten Carnotschen Prozefs findet zugleich mit dem Übergang von Wärme in Arbeit ein Übergang von Wärme vom Erwärmer auf den Kühler statt. Bei dem umgekehrten Carnotschen Prozefs findet gleichzeitig mit dem Übergang von Wärme vom Kühler auf den Erwärmer ein Verbrauch von Arbeit statt und tritt als Ergebnis derselben eine äquivalente Menge Wärme auf.

Das Postulat von Clausius wurde von Seiten verschiedener Forscher einer Kritik unterworfen. Unter anderem ersann Hirn zwei Prozesse, deren Ergebnisse scheinbar dem Grundsatze von Clausius widersprachen. Es gelang jedoch Clausius zu beweisen, dafs eine richtige Auslegung alles dessen, was bei diesen Prozessen geschieht, eher zur Bestätigung als zur Widerlegung seines Grundsatzes dienen kann. Das Gleiche gilt von den Einwänden, die von Rankine, Eddy, Bartoli, Tolver Preston, Burton, Wand, Decher, Holzmann und anderen erhoben wurden.

Bis zum heutigen Tage ist kein Vorgang entdeckt worden, der diesem Postulat widerspräche. Im Gegenteil, alle verschiedenartigen und vielseitigen Folgerungen, welche aus demselben hergeleitet wurden, alle gesetzmäfsigen Beziehungen verschiedener physikalischer Gröfsen zu einander, welche, von diesem Postulat ausgehend, vorausgesagt werden konnten, erwiesen sich bei der experimentellen Prüfung als richtig. Heute kann das Postulat von Clausius als ebenso unanfechtbare Grundlage der Wissenschaft gelten, wie das Prinzip von der Erhaltung der Energie.

Nach Feststellung seines Postulats bewies Clausius die Richtig-

keit des Carnotschen Lehrsatzes, indem er seine Fassung (s. S. 486) etwas änderte:

Carnotscher Lehrsatz in der veränderten Fassung von Clausius: Der ökonomische Koeffizient eines umkehrbaren Kreisprozesses, welcher zwischen einem Erwärmer und einem Kühler stattfindet, d. h. das Verhältnis der nützlich verbrauchten Wärme $q = Q_1 - Q_2$ zur gesamten verbrauchten Wärme Q_1, die dem Erwärmer entnommen wird, ist unabhängig von der Art. d. h. von der Substanz des Körpers, welcher den Kreisprozefs vollzieht.

Beweis: Angenommen, es werde mit den Körpern P und P' ein umkehrbarer Kreisprozefs vollzogen, wobei die Wärmemenge q, welche nützlich zur Leistung der Arbeit r verbraucht wird, für beide Körper die gleiche sei, die übergehenden Wärmemengen Q_2 und Q'_2 jedoch verschieden seien, wobei $Q'_2 > Q_2$ sei. Vollziehen wir nun mit dem Körper P einen Kreisprozefs in direkter, mit dem Körper P' einen in umgekehrter Richtung. Als Resultat erhalten wir: 1. den Übergang von Q_2 vom Erwärmer auf den Kühler und den Verbrauch der dem Erwärmer entnommenen Wärmemenge q zur Leistung der Arbeit r; 2. den Übergang von Q'_2 vom Kühler auf den Erwärmer und den Verbrauch der Arbeit r, welche in Wärme übergeht, die an den Erwärmer abgegeben wird. Schliefslich kehren P und P' in ihre Anfangszustände zurück, die Arbeit r wurde vom Körper P geleistet und die gleiche Arbeit wurde von äufseren Kräften am Körper P' verrichtet; aufserdem ging die Wärme $Q'_2 > Q_2$ von dem kälteren auf den wärmeren Körper über. Dieser Übergang ist das *einzige* Gesamtergebnis beider Prozesse, was unmöglich ist; die Annahme $Q'_2 > Q_2$ ist unzulässig. In gleicher Weise können wir beweisen, dafs Q'_2 nicht $< Q_2$ sein kann. Folglich ist $Q'_2 = Q_2$; hieraus folgt, dafs $Q'_1 = Q'_2 + q$ und $Q_1 = Q_2 + q$ einander gleich sind; endlich sind auch die ökonomischen Koeffizienten $q : Q_1$ und $q : Q'_1$ einander gleich, was zu beweisen war. Denselben Lehrsatz kann man beweisen, indem man annimmt, dafs $Q_1 = Q'_1$, jedoch Q'_2 nicht gleich Q_2 und folglich auch q nicht gleich q' und die Arbeit r nicht gleich r' sei. Der Beweis stützt sich auf die Unmöglichkeit, Arbeit aus Wärme als einziges Gesamtergebnis zweier Prozesse zu erhalten.

Wenden wir den Lehrsatz auf den Carnotschen Kreisprozefs an, so sehen wir, dafs der Ausdruck für den ökonomischen Koeffizienten (46) S. 473, der für den Fall eines idealen Gases entwickelt wurde, d. h.

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \dots\dots \quad (46, c)$$

zugleich den ökonomischen Koeffizienten des Carnotschen Kreisprozesses für jeden beliebigen Körper darstellt, welcher diesen Prozefs vollzieht.

Wir wollen nun beweisen, dafs der ökonomische Koeffizent η des Carnotschen Kreisprozesses den gröfstmöglichen Wert hat, d. h., dafs der ökonomische Koeffizient η' eines beliebigen gegebenen umkehrbaren oder nicht umkehrbaren Prozesses, der zwischen demselben Erwärmer und demselben Kühler, wie der Carnotsche Prozefs, vollzogen wird, nicht gröfser sein kann als η. Nehmen wir an, es werde bei beiden Prozessen die Wärmemenge Q_2 vom Erwärmer zum Kühler übertragen, es seien jedoch die nützlich verbrauchten Wärmemengen für den Carnotschen Prozefs q und für den gegebenen Prozefs $q' > q$. Vollzieht man den gegebenen Prozefs in direkter, den Carnotschen Prozefs in umgekehrter Richtung, so erhalten wir als Resultat, und zwar als einziges Ergebnis, den Übergang der Wärme $q' - q$ in Arbeit, was unmöglich ist. Hieraus folgt, dafs $q' : Q_2$ nicht gröfser sein kann als $q : Q_2$ und hieraus sofort, dafs auch $\eta' = q' :(Q_2 + q')$ nicht gröfser sein kann als $\eta = q :(Q_2 + q)$. Ist der neue Prozefs ein umkehrbarer, so läfst sich auf dieselbe Weise zeigen, dafs η' nicht kleiner sein kann als η. Alle umkehrbaren Kreisprozesse, die zwischen denselben beiden Temperaturen stattfinden, besitzen den gleichen, durch (46,c) gegebenen ökonomischen Koeffizienten.

Wir sahen, dafs der Carnotsche Kreisprozefs zwischen 100° und 0° den Wert $\eta = 0{,}268 \ldots$ ergiebt, d. h., dafs weniger als 27 Proz. der dem Erwärmer entnommenen Wärme nützlich verwandt wird. Der Kreisprozefs, dem das Wasser in Dampfmaschinen unterzogen wird, ist vom idealen Carnotschen Kreisprozefs sehr weit entfernt. Er ist mit grofsen Wärmeverlusten verbunden, die in keiner direkten Beziehung zum Prozefs selbst stehen, und ist es daher nicht zu verwundern, wenn bei ihm η einen noch geringeren Bruchteil ausmacht. Hieraus erhellt, dafs die direkte Gewinnung von Arbeit aus Wärme, welche eine so grofse Rolle in der modernen Technik spielt, nicht nur praktisch, sondern auch theoretisch äufserst wenig ökonomisch ist.

Wir sahen, dafs eine negative Verwandlung nur in Begleitung einer positiven Verwandlung, von der wir sagen, dafs sie die negative Verwandlung kompensiert, möglich sei. Eine negative Verwandlung und die dieselbe kompensierende positive Verwandlung werden wir als einander äquivalente Verwandlungen bezeichnen.

Der Carnotsche Kreisprozefs giebt uns die Bedingung für die Äquivalenz einer positiven und einer negativen Verwandlung. Die Vorstellung von der Äquivalenz zweier Erscheinungen ist untrennbar verbunden mit der Vorstellung von äquivalenten Gröfsen, welche durch jede der beiden Erscheinungen bestimmt werden. Diese Gröfsen müssen ihrem Werte nach gleich sein, brauchen jedoch nicht das gleiche Vorzeichen zu haben, wenn die Erscheinungen einander äquivalent sind. Das Äquivalent σ_1 der Umwandlung der Wärme q in Arbeit oder um-

gekehrt mufs offenbar von der Form $\sigma_1 = \pm q f_1(T)$ sein, wo T die Temperatur des Körpers ist, der die Wärme q abgiebt, oder desjenigen Körpers, auf den die Wärme q übergeht. Das Vorzeichen (+) bezieht sich auf die positive Umwandlung von Arbeit in Wärme, das Vorzeichen (—) auf die negative entgegengesetzte Umwandlung. Das Äquivalent σ_2 des Überganges der Wärme Q von einem wärmeren Körper, dessen Temperatur T_1 ist, auf einen kälteren Körper, dessen Temperatur T_2 ist, oder umgekehrt, mufs von der Form $\sigma_2 = \pm Q f_2(T_1, T_2)$ sein, wobei sich das Vorzeichen (+) auf den ersten, das Vorzeichen (—) auf den zweiten Übergang bezieht. Die Umwandlungen sind einander äquivalent, wenn ihre Äquivalente ihrem absoluten Werte nach einander gleich sind, d. h., wenn $q f_1(T) = Q f_2(T_1, T_2)$, oder wenn

$$-q f_1(T) + Q f_2(T_1, T_2) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47, a)$$

Um die Form der Funktionen f_1 und f_2 zu bestimmen, betrachten wir den Carnotschen Kreisprozefs. Bei einem beliebigen Prozefs müssen alle negativen Verwandlungen durch äquivalente positive kompensiert werden, wobei die Summe aller Äquivalente gleich Null ist. Es können aber aufserdem noch beliebige positive Verwandlungen stattfinden, denen positive Äquivalente entsprechen. Die Summe aller Äquivalente kann also bei beliebigen Prozessen nur positiv oder Null sein. Bei umkehrbaren Prozessen mufs diese Summe gleich Null sein, denn wäre sie positiv, so hätten wir beim umgekehrten Prozefs eine negative Summe, d. h. also nichtkompensierte negative Prozesse, was unmöglich ist.

Für den Carnotschen Kreisprozefs gilt die Formel:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{oder} \quad 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

siehe (46, c); schafft man die Eins weg, so erhält man, wie früher:

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47, b)$$

Es ist jedoch $Q_1 = q + Q_2$; daher erhalten wir:

$$-\frac{q}{T_1} + Q_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47, c)$$

Beim Carnotschen Prozesse geht die Wärme q der Quelle, deren Temperatur T_1 ist, in Arbeit über, und die Wärmemenge Q_2 geht von T_1 auf T_2 über. Da dieser Prozefs ein umkehrbarer ist, mufs die Summe der Äquivalente dieser beiden Verwandlungen gleich Null sein. Bei Benutzung der Bezeichnungen in Formel (47, a) erhalten wir daher die Gleichung:

$$-q f_1(T_1) + Q_2 f_2(T_1, T_2) = 0.$$

Vergleicht man diese Gleichung mit (47, c), so sehen wir, dafs (wir lassen den Proportionalitätsfaktor fort):

$$f_1(T) = \frac{1}{T}; \quad f_2(T_1, T_2) = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

Somit ist das Äquivalent des Übergangs der Wärme q in Arbeit, oder umgekehrt, gleich $\pm \frac{q}{T}$; das Äquivalent des Übergangs der Wärme Q von T_1 auf T_2, oder umgekehrt, ist gleich $\pm Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$, wobei eine positive Umwandlung ein positives, eine negative Umwandlung ein negatives Äquivalent besitzt.

Betrachten wir nun einen beliebigen umkehrbaren oder nicht umkehrbaren Prozefs, in welchem eine Reihe aufeinander folgender Erwärmer, deren Temperaturen T_1', T_1'', T_1''' u. s. w. sind, die Wärmemengen Q_1', Q_1'', Q_1''' u. s. w. abgeben. Jede dieser Wärmemengen zerfällt in zwei Teile: $Q_1' = q' + Q_2'$, $Q_1'' = q'' + Q_2''$ u. s. w., von denen q', q'' ... in Arbeit, Q_2', Q_2'' ... auf die Kühler, deren Temperaturen T_2', T_2'' u. s. w. sind, übergehen. Nichts hindert uns daran, diese Bezeichnungen auch für den Fall beizubehalten, wenn jede der Gröfsen $Q_1' - q'$, $Q_1'' - q''$ u. s. w. in mehrere Teile zerfällt, die auf verschiedene Kühler übergehen. Es ist klar, dafs die Anzahl der Kühler nicht der Anzahl der Erwärmer gleichzukommen braucht. Das Postulat in seiner soeben festgestellten Fassung ergiebt:

$$-\sum \frac{q}{T_1} + \sum Q_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \geqq 0,$$

oder

$$\sum \frac{q + Q_2}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0,$$

oder

$$\sum \frac{Q_1}{T_1} - \sum \frac{Q_2}{T_2} \leqq 0.$$

Ändern wir nun unsere Bezeichnungen. Es sei Q allgemein diejenige Wärmemenge, welche von einer Quelle, die sowohl ein Erwärmer ($Q > 0$), als auch ein Kühler ($Q < 0$) sein kann, empfangen wurde, und es sei T die absolute Temperatur der Quelle. Dann müssen wir $Q_1 = Q$, $Q_2 = -Q$, $T_1 = T$, $T_2 = T$ setzen und unsere Ungleichheit erhält folgende Form:

$$\sum \frac{Q}{T} \leqq 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, a)$$

Ist die Anzahl der Erwärmer und Kühler unendlich grofs, so erhalten wir statt (49, a)

$$\int \frac{dQ}{T} \leqq 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, b)$$

Für einen umkehrbaren Prozeſs muſs das Gleichheitszeichen gelten. In der That, wenn für einen umkehrbaren Prozeſs das Integral kleiner wäre, als Null, so müſste es für denselben in umgekehrter Richtung vollzogenen Prozeſs gröſser sein, als Null, was unmöglich ist. Auf diese Weise erhalten wir den berühmten Satz von Clausius:

Bei jedem umkehrbaren Kreisprozesse ist

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad \quad (50)$$

d. h. die Summe derjenigen Wärmemengen, welche der Körper von den Wärmequellen erhält und von denen jede durch die absolute Temperatur der Quelle, oder, was dasselbe ist, durch die absolute Temperatur des Körpers (siehe unten und S. 449 und 450), dividiert ist, ist gleich Null.

Für nicht umkehrbare Prozesse ist stets

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \quad \quad (50, a)$$

wobei T die absolute Temperatur der Wärmequelle und nicht diejenige des Körpers bedeutet.

Während für umkehrbare Kreisprozesse das Integral unzweifelhaft gleich Null ist, läſst es sich nicht allgemein streng beweisen, daſs dasselbe für nichtumkehrbare Kreisprozesse stets negativ sein müsse. Es existiert über diese Frage eine umfangreiche Litteratur, aus welcher wir hier nur eine interessante Arbeit von Carvallo (1899) erwähnen wollen. Am Schluſs des § 12 (S. 485) hatten wir bereits darauf hingewiesen, daſs für die nicht umkehrbaren Prozesse stets ein Hülfssatz eingeführt werden muſs, und die Formel (50, a) kann als Ausdruck eines solchen Hülfssatzes angesehen werden, wenn wir in dieser Formel das Zeichen $<$ statt des allgemeineren $\leqslant$ setzen. Wir haben es hier mit einem speziellen Falle eines viel allgemeineren Satzes zu thun, welcher besagt, daſs in allen thermodynamischen Formeln, in welchen zwei Gröſsen nur durch das Gleichheitszeichen oder ein ganz bestimmtes Ungleichheitszeichen verbunden sein können, und in welchen das Gleichheitszeichen bei umkehrbaren Prozessen unzweifelhaft allein möglich ist, bei nicht umkehrbaren Prozessen stets das betreffende Ungleichheitszeichen gesetzt werden muss.

Wir sahen (S. 446), daſs bei nicht umkehrbaren Prozessen die den Zustand eines Körpers bestimmenden Parameter unbestimmt werden. Unterscheidet sich z. B. die Temperatur der Erwärmer und Kühler um eine endliche Gröſse von der Temperatur des Körpers, welcher den Kreisprozeſs ausführt, so hat während der Erwärmung oder Abkühlung dieses Körpers seine Temperatur keinen bestimmten Wert. Hieraus sieht man, daſs in (50, a) T unmöglich, wie zuweilen

behauptet wird, die Temperatur des Körpers sein kann; T ist die Temperatur der unendlich grofs gedachten Wärmequellen.

Dafs für nicht umkehrbare Prozesse das Integral kleiner ist, als für umkehrbare, läfst sich leicht an Beispielen bestätigen.

1. Wenn die Temperatur T des Erwärmers um einen endlichen Betrag gröfser wird, als die Temperatur des Körpers, so nehmen die positiven Elemente des Integrals ab.

2. Wenn die Temperatur T des Kühlers um einen endlichen Betrag kleiner wird, als die Temperatur des Körpers. so nehmen die negativen Elemente des Integrals zu.

3. Wenn der äufsere Druck um einen endlichen Betrag kleiner ist, als der Druck des Körpers, so wird der Körper bei seiner Ausdehnung eine geringere Arbeit leisten, als bei einem umkehrbaren Prozesse, und den Erwärmern weniger Wärme zur Leistung von Arbeit entnehmen: in diesem Falle nehmen die positiven Elemente des Integrals ab.

4. Wenn der äufsere Druck um einen endlichen Betrag gröfser ist, als der Druck des Körpers, und daher äufsere Kräfte bei der Kompression des Körpers eine gröfsere Arbeit leisten, als bei einem umkehrbaren Prozesse, so wird die äquivalente Menge Wärme im Körper frei und geht auf die Kühler über: in diesem Falle nehmen die negativen Elemente des Integrals zu.

5. Im Falle einer Reibung oder eines Stofses wird ein Überschufs an Wärme auf den Kühlern frei, oder es wird den Erwärmern weniger Wärme entnommen; auch in diesem Falle nimmt unser Integral selbstverständlich ab.

Aus der Formel (50) ergiebt sich eine wichtige Folgerung, welche sich auf die umkehrbaren Prozesse überhaupt bezieht.

Sind A und B zwei Zustände eines Körpers, so ist für alle umkehrbaren Prozesse, welche den Körper aus dem Zustande A in den Zustand B überführen:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50, b)$$

d. h. das Integral hat immer den gleichen Wert, denn aus zwei solchen Prozessen kann man einen umkehrbaren Kreisprozefs bilden, wenn man durch den einen Prozefs von A nach B, durch den anderen aber von B nach A gelangt; für einen Kreisprozefs ist nun das Integral gleich 0. Das erhaltene Resultat kann man noch verallgemeinern. Angenommen, es sei MN (Fig. 134 a. f. S.) eine Adiabate. Es ist leicht ersichtlich, dafs für alle umkehrbaren Prozesse AB, AB', AB'' ... der Betrag des Integrals (50, b) ebenfalls konstant ist; längs MN sind die Elemente des Integrals gleich Null, da $dQ = 0$ ist.

Wir entwickelten die Formel (50), indem wir den Begriff der Äquivalente verschiedener Umwandlungen einführten. Nun hat aber Planck (1879) die Clausiussche Lehre von den Äquivalenten einer

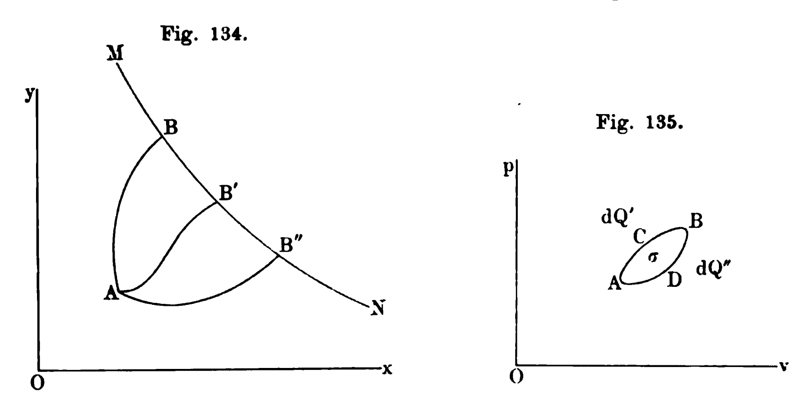


Fig. 134.

Fig. 135.

Kritik unterzogen und gezeigt, dafs man bei strengerer Betrachtung zu einem anderen Resultat gelangt. Wir wollen daher die Formel (50) noch auf einem anderen Wege ableiten. Zuerst wollen wir folgendes beweisen: es seien A und B (Fig. 135) zwei einander unendlich nahe Zustände eines Körpers, ACB und ADB zwei umkehrbare Prozesse, dQ' und dQ'' die von dem Körper bei diesen Prozessen absorbierten Wärmemengen; in diesem Falle unterscheiden sich dQ' und dQ'' um eine unendlich kleine Gröfse zweiter Ordnung voneinander. Zum Beweise wählen wir v und p als unabhängig Veränderliche. $ACBDA$ stellt einen umkehrbaren Kreisprozefs dar, für welchen $dQ' = dQ'' + A\sigma$, siehe (37, d) S. 463. Es ist jedoch σ als Fläche eine unendlich kleine Gröfse zweiter Ordnung und folglich mufs auch die Differenz $dQ' - dQ''$ eine solche sein.

Aus der Gleichung (46, c) entwickelten wir schon die Gleichung (47, b), welche wir nun in der Form

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

niederschreiben.

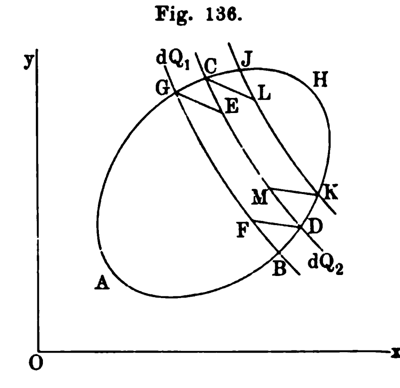
Ändern wir die Bezeichnung und nennen wir Q_2 die von dem Kühler empfangene (selbstverständlich negative) Wärme, so erhalten wir, wie S. 476,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50, c)$$

Angenommen, es werde an einem Körper ein umkehrbarer Kreisprozefs $AGHBA$ (Fig. 136) vollzogen. Ziehen wir nun eine Reihe unendlich naher Adiabaten GB, CD, JK u. s. w. Dieselben zerlegen

den gegebenen Prozeſs in eine unendlich groſse Menge von Kreisprozessen, $GCDBG$, $CJKDC$ u. s. w., siehe S. 469. Ziehen wir von den Punkten G, C, J ..., K, D, B ... die Isothermen GE, CL, KM, DF u. s. w. und betrachten wir einen von diesen Prozessen, z. B. $GCDBG$. Längs GC wird die vom Erwärmer T_1 erhaltene Wärme dQ_1 verbraucht; ebenso längs DB die vom Kühler erhaltene Wärme dQ_2. Auf Grundlage des eben Gesagten können wir annehmen, daſs dQ_1 während des Überganges GE, dQ_2 während des Überganges DF absorbiert wurde, denn längs CE und BF ist $dQ = 0$. Hieraus erhellt, daſs der Prozeſs $GCDBG$ durch den unendlich kleinen Carnotschen Prozeſs $GEDFG$ und daſs überhaupt jeder umkehrbare Kreisprozeſs durch eine unendliche Menge unendlich kleiner Carnotscher Prozesse ersetzt werden kann. Formel (50, c) ergiebt:

Fig. 136.



$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0.$$

Eben solche Gleichungen können wir auch für die übrigen Carnotschen Prozesse $CLKMC$ u. s. w. niederschreiben; addieren wir alle diese Gleichungen, so erhalten wir

$$\sum\left(\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2}\right) = 0.$$

Diese Summe enthält sämtliche von dem Körper während des Kreisprozesses erhaltenen Wärmemengen dQ, so daſs wir als Grenzwert statt der letzten Summe

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

d. h. die Formel (50) erhalten.

§ 14. Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik; Arbeiten von Thomson, Boltzmann u. a.; Perpetuum mobile zweiter Art. Wir verweilten ausführlich bei den Arbeiten von Carnot und Clausius, und wollen nun kurz die Grundzüge der Lehren anderer Forscher berühren.

W. Thomson (Lord Kelvin) ging bei seinen Betrachtungen von folgendem Postulat aus:

Postulat von Thomson (1851): Es ist unmöglich, mit Hülfe der unbelebten Materie von irgend einem Teile der Materie dadurch Arbeit zu erhalten, dafs man sie unter die Temperatur des kältesten der sie umgebenden Körper abkühlt. Mit anderen Worten: die Wärme des kältesten Körpers eines gegebenen Systems von Körpern kann nicht als Arbeitsquelle dienen. W. Thomson selbst gab zu, dafs dieses Postulat sich nur der Form nach vom Postulat von Clausius unterscheidet.

Dem Postulat von W. Thomson kann man eine andere, äufserst interessante Fassung geben. Auf S. 410 bezeichneten wir als Perpetuum mobile erster Art eine Maschine, die ununterbrochen Arbeit leistet, ohne Energie zu verbrauchen, und wiesen darauf hin, dafs der erste Hauptsatz auch als der Satz von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile erster Art formuliert werden könne. Stellen wir uns eine Maschine vor, die ununterbrochen Arbeit leistet, indem sie die Energie einer beliebigen sehr grofsen, praktisch unerschöpflichen Wärmequelle benutzt, deren Temperatur jedoch nicht höher ist, als die Temperatur verschiedener Körper, welche bei der Wirksamkeit der Maschine eine Rolle spielen. Wäre eine derartige Maschine möglich, so könnten wir von der Wärme der Ozeane, der Atmosphäre oder der Erdrinde als von unentgeltlich zu Gebote stehenden, unerschöpflichen Energiequellen Gebrauch machen und diese Maschine würde der Menschheit ebenso grofsen Nutzen bringen, wie ein Perpetuum mobile erster Art. Bezeichnen wir eine derartige Maschine als Perpetuum mobile zweiter Art, so können wir dem Grundsatze von W. Thomson folgende Fassung geben:

Ein Perpetuum mobile zweiter Art ist unmöglich.

Somit behaupten der erste und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, dafs weder ein Perpetuum mobile erster, noch ein Perpetuum mobile zweiter Art möglich sei.

Etwas später (1852) gab W. Thomson dem zweiten Hauptsatz eine neue, ebenfalls sehr scharfsinnige Fassung. Den Übergang von Wärme von einem warmen auf einen kalten Körper kann man als Streben nach gleichmäfsiger Verteilung der Wärme, nach ihrer Zerstreuung, auffassen. Der Übergang von Arbeit in Wärme, d. h. der Übergang einer Energie von anderer Form, besonders der Energie der sichtbaren Bewegung der Körper in Wärmeenergie, welche darauf zerstreut wird, stellt ebenfalls gleichsam den ersten Schritt zur Zerstreuung eines vorhandenen Energievorrats vor. Wir sahen, dafs diese Umwandlungen in der Natur „von selbst“ erfolgen, während die umgekehrten Umwandlungen, bei welchen eine Verdichtung der Energie erfolgt, von einer derjenigen Umwandlungen begleitet sein müssen, welche zu ihrer Zerstreuung führen. Hieraus entwickelte W. Thomson seinen berühmten Satz, der als das Postulat von der Zer-

streuung der Energie (Dissipation of energy) bekannt ist: Die in der Welt vorhandene Energie strebt nach Zerstreuung, d. h. nach dem Übergang in gleichmäfsig verteilte Wärmeenergie.

Bei dieser Formulierung tritt das wichtigste Charakteristikum des zweiten Hauptsatzes deutlich hervor: es ist durch diesen Satz das Vorhandensein einer Tendenz, einer Richtung in den Erscheinungen der Natur ausgesprochen. Es giebt eine mögliche und eine unmögliche Richtung. In der möglichen Richtung kann die Natur beliebig „von selbst“ vorwärts schreiten. In der umgekehrten Richtung ist kein Schritt „von selbst“ möglich. Jeder Schritt zurück mufs durch einen Schritt vorwärts kompensiert werden. Der zweite Hauptsatz ist das Entwickelungsgesetz der unserer Beobachtung zugänglichen Welt.

Zahlreiche Forscher waren bestrebt, dem Wesen des zweiten Hauptsatzes näher zu treten und haben ihn auf verschiedene Arten formuliert. Wir wollen hier noch einige dieser Formulierungen anführen; die auf dem Begriff der Entropie begründeten werden wir später betrachten.

Pfaundler hat folgenden Gedanken ausgesprochen. Der Wert der Energie liegt in ihrer Fähigkeit, mechanische Arbeit zu leisten; wir sahen jedoch, dafs eine ungleichmäfsige Verteilung der Wärme, d. h. das Vorhandensein eines Erwärmers und eines Kühlers, die Vorbedingung für die Möglichkeit ist, aus ihr Arbeit zu erhalten. Das Streben nach Zerstreuung vermindert die Vorräte an wertvoller Energie. Hierauf gestützt, sprach Pfaundler den Gedanken aus, dafs die Materie, als Trägerin der Energie, welche aufserhalb der Materie nicht existiert, nach Entwertung strebe; die Energie dagegen strebt nach „Entartung“.

Wald (1889) und Ostwald (1888) haben ähnliche Gedanken entwickelt.

Von einem ganz besonderen Standpunkte betrachtet Boltzmann das Wesen des zweiten Hauptsatzes. Seine tiefsinnigen Untersuchungen über die Umkehrbarkeit physikalischer Prozesse haben wir bereits S. 453 ausführlich besprochen. Wir werden weiterhin noch mehrmals Gelegenheit haben auf seine Arbeiten zurückzukommen. Wir haben bereits mehrfach darauf hingewiesen, dafs die Wärme die Energie der gleichmäfsig ungeordneten Bewegung ist und wir sahen, dafs diese Bewegung die allerwahrscheinlichste ist. Sie mufs sich von selbst einstellen und nach dem Übergang in diese Art von Bewegung müssen alle anderen geordneteren und daher weniger wahrscheinlichen Arten von Bewegung streben. Boltzmann weist darauf hin, dafs alle positiven Verwandlungen Übergänge von einem weniger wahrscheinlichen zu einem mehr wahrscheinlichen Zustande vorstellen, und dafs daher der zweite Hauptsatz als das Streben des Weltalls nach

dem Übergang von weniger wahrscheinlichen Zuständen zu wahrscheinlicheren aufgefafst werden mufs. Die positiven Prozesse, die „von selbst" stattfinden können, sind identisch mit den nicht umkehrbaren Prozessen, bei welchen das Körpersystem zu einem Gleichgewichtszustande hinstrebt, welcher unter allen möglichen Zuständen (Konfigurationen) zugleich der statistisch wahrscheinlichste ist. Die bei einem nichtumkehrbaren Prozesse entstandenen Veränderungen können durch einen negativen wohl rückgängig gemacht werden, doch kann dies niemals „von selbst", im Sinne Clausius geschehen, sondern nur in Begleitung eines anderen positiven Prozesses. Man sieht sofort, dafs, wenn das Resultat eines positiven Prozesses auf umkehrbare Weise erreicht wird (Übergang von Wärme vom wärmeren Körper zum kälteren im Prozefs Carnot), dies nur in Begleitung eines negativen Prozesses geschehen kann, der selbstverständlich ebenfalls in umkehrbarer Weise verlaufen mufs.

Gibbs (1902) hat in genialer Verallgemeinerung die Ideen Boltzmanns auf das Gebiet der reinen Mechanik übertragen.

Planck sagt: „Es existiert in der Natur eine Gröfse, welche bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen sich immer nur in demselben Sinne ändert." Dementsprechend sagt er an einer anderen Stelle:

„Es lassen sich sämtliche Naturprozesse klassifizieren:

1. in solche, für deren Endzustand die Natur die gleiche Vorliebe hat wie für den Anfangszustand, und die wir neutrale Prozesse nennen möchten;

2. in solche, für deren Endzustand die Natur mehr Vorliebe hat, wie für den Anfangszustand — natürliche Prozesse."

Der natürliche ist der positive Prozefs; ein neutraler besteht aus einem negativen und einem ihn gerade kompensierenden positiven Prozesse.

Schiller (1898) drückt sich folgendermafsen aus: „Es kann kein Mittel geben, um die Temperatur eines Körpers fortdauernd und reversibel blofs durch eine äufsere Arbeit allein zu erhöhen oder zu erniedrigen."

Ostwald hat in einer grofsen Reihe von Arbeiten den zweiten Grundsatz der Thermodynamik behandelt. Man kann diese Arbeiten in zwei Gruppen teilen.

Im Jahre 1892 stellte Ostwald folgenden Satz auf: „Von allen möglichen Energieumwandlungen wird diejenige eintreten, welche in gegebener Zeit den gröfstmöglichen Umsatz ergiebt." Dieses „Ostwaldsche Axiom" geht, wie man sieht, weiter als die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, denn es beantwortet die Frage: welcher unter allen möglichen, beiden Sätzen der Thermodynamik entsprechenden Vorgängen wird in der Natur thatsächlich

vor sich gehen? Wir müssen uns mit dem Hinweis begnügen, dafs C. Neumann, Boltzmann, Förster, Januschke, Dressel, Gyözö u. a. sich mit der Untersuchung des Ostwaldschen Axioms beschäftigt haben.

In anderer Richtung bewegten sich die zahlreichen und wichtigen Arbeiten von Ostwald über die Energiefaktoren. Er zeigte, dafs jede Energie sich als Produkt zweier Faktoren darstellt, die er als Intensitätsfaktor und Kapazitätsfaktor bezeichnet. Helm nannte den zweiten Faktor Quantitätsfunktion, später bezeichnete er ihn als Extensitätsfaktor. In Bezug auf diese Faktoren hat Helm zuerst (1879) folgenden Satz ausgesprochen: Jede Energieform hat das Bestreben, von Stellen, in welchen sie in höherer Intensität vorhanden ist, zu Stellen von niederer Intensität überzugehen. Auch hier müssen wir uns damit begnügen, auf die einschlägigen Arbeiten von Helm, Boltzmann, Planck, Auerbach u. a. hinzuweisen.

In betreff der Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes hat Helmholtz den Gedanken ausgesprochen, dafs bei gewissen molekularen Vorgängen in der lebenden Zelle der Satz vielleicht seine Gültigkeit verliert.

Von den zahlreichen Forschern, die sich mit der kritischen Prüfung der Grundlagen des zweiten Hauptsatzes beschäftigt haben, erwähnen wir noch C. Neumann, Le Chatelier, Mach, Perrin, Wesendonk, Bryan, Wronsky, Meyerhoffer, Popper u. a. Die Untersuchungen von Gibbs werden wir später besprechen.

Von Philosophen erwähnen wir Ed. v. Hartmann (1902) und Stern (1903).

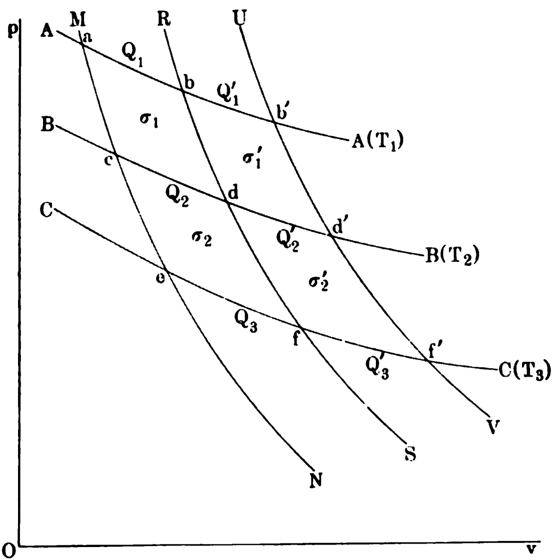
§ 15. Die absolute Temperaturskala von W. Thomson (Lord Kelvin). Im Kap. I, § 2 haben wir den Begriff der Temperatur eingeführt und auch die Arbeiten von Planck über die Temperatur des im Strahlungszustande befindlichen Vakuums erwähnt. Im Kap. II, § 13 haben wir die „strahlentheoretische“ Temperaturskala kennen gelernt.

Wiederholt haben wir auf die absolute Temperaturskala von W. Thomson hingewiesen, sowie auch darauf, dafs die Skala des Wasserstoffthermometers, in dem der Druck und nicht das Volumen des Gases gemessen wird, sich kaum merklich von der Thomsonschen Skala unterscheidet. Jetzt haben wir die Möglichkeit, die letztere kennen zu lernen. Ihre Eigenart besteht darin, dafs sie von den physikalischen Eigenschaften irgend einer bestimmten Substanz unabhängig ist.

Nehmen wir einen beliebigen Körper und zwingen wir ihn, sich isothermisch zu ändern bei verschiedenen Temperaturen, die wir uns

als bestimmte, z. B. als Schmelzpunkte oder Siedepunkte verschiedener Substanzen vorstellen, oder auf deren Unveränderlichkeit wir aus der Konstanz der Angaben irgend eines Thermometers schliefsen, dessen Angaben und Skala jedoch bedeutungslos sind, da wir noch keine rationelle Skala haben und erst im Begriffe stehen, dieselbe herzustellen. Es sei der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Parameter x und y bestimmt. In Fig. 137 haben wir als speziellen Fall $x = v$ und $y = p$ angenommen; doch gilt das Folgende für beliebige x und y.


Fig. 137.



Indem wir die Zustandsänderungen des Körpers verfolgen, können wir eine Reihe von Isothermen, AA, BB, CC u. s. w. (Fig. 137) ziehen. Auf der Isotherme AA wählen wir zwei Punkte a und b, und legen durch dieselben die Adiabaten MN und RS, deren Punkte gleichfalls aus den Beobachtungen der Zustandsänderungen des Körpers bestimmt werden. Endlich ermitteln wir die Wärmemenge Q_1, welche von dem Körper bei der isothermischen Zustandsänderung ab aufgenommen wird.

Lassen wir den Körper die Carnotschen Kreisprozesse $abdca$, $abfea$ u. s. w. durchlaufen und es seien dabei Q_2, Q_3 u. s. w. die bei diesen Prozessen an die Kühler abgegebenen Wärmemengen. Welcher Art auch immer der gewählte Körper sein möge, diese Wärmemengen werden stets die gleichen sein, wenn Q_1 gegeben ist und die Isothermen die gleichen sind, d. h. denselben Temperaturen entsprechen, welche auf oben erwähnte Art bestimmt wurden. Diese Temperaturen

bezeichnen wir mit den **algebraischen** Zeichen T_1, T_2, T_3 u. s. w. und geben einer derselben, z. B. der Temperatur T_1, einen bestimmten, von uns gewählten Zahlenwert, der jedoch **nicht gleich Null und nicht negativ ist.** Wir können z. B. der Isotherme, welche der Temperatur schmelzenden Eises entspricht, den Zahlenwert $T_1 = 273$, oder einen anderen beilegen. In diesem Falle erhält man die Zahlenwerte für die anderen Temperaturen nach der Skala von **Thomson** aus den Proportionen

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}; \quad \frac{T_1}{T_3} = \frac{Q_1}{Q_3} \quad \ldots \ldots \quad (51)$$

Für zwei beliebige Zwischentemperaturen T_n und T_m ist offenbar

$$\frac{T_n}{T_m} = \frac{Q_n}{Q_m},$$

wo Q_n und Q_m die Wärmemengen sind, welche bei dem zwischen den Temperaturen T_n und T_m sich vollziehenden **Carnot**schen Kreisprozefs dem Erwärmer entnommen (Q_n) und auf den Kühler übertragen (Q_m) wurde.

Nehmen wir die Quelle T_1 als Kühler an, so erhalten wir in gleicher Weise die Zahlenwerte nach der Skala von **Thomson** für Temperaturen, welche oberhalb T_1 liegen.

Man kann auch anders verfahren. Nehmen wir zwei Temperaturen T_0 und T_{100}, z. B. die Temperaturen schmelzenden Eises und siedenden Wassers, und stellen wir uns die Aufgabe, die Skala so zu konstruieren, dafs $T_{100} - T_0 = 100$ ist. Diese Gleichung und die Proportion $T_{100} : T_0 = Q_{100} : Q_0$, wo die Bedeutung von Q_{100} und Q_0 aus dem Vorhergehenden erhellt, ergeben uns die Zahlenwerte der Temperaturen T_{100} und T_0 nach der Skala von **Thomson**. Die dazwischenliegenden Temperaturen $T_1, T_2, \ldots T_{99}$ finden wir, indem wir solche Temperaturen (nach einer beliebigen Skala) aufsuchen, welche in **Carnot**schen Kreisprozessen

$$Q_{100} : Q_{99} = Q_{99} : Q_{98} = \ldots Q_2 : Q_1 = Q_1 : Q_0$$

ergeben. Die gemeinsame Verhältniszahl λ dieser Wärmemengen mufs der Gleichung

$$\lambda_{100} = \frac{Q_{100}}{Q_0}$$

genügen. In gleicher Weise können wir die Skala über T_{100} und unter T_0 fortsetzen. Es erhellt, dafs eine nach dieser Methode konstruierte absolute Temperaturskala von dem Körper, den wir dazu benutzten, unabhängig ist.

Es ist leicht einzusehen, dafs die Temperaturen T_1, $T_2 \ldots T_{99}$, die wir zwischen T_0 und T_{100} eingesetzt haben, nicht etwa gleichweit voneinander abstehende Temperaturen sind, denn wir haben offenbar

$$\frac{T_{100}}{T_{99}} = \frac{T_{99}}{T_{98}} = \ldots\ldots \frac{T_1}{T_0}.$$

Die Differenzen $T_{100} - T_{99}$, $T_{99} - T_{98}$, ... sind also nicht untereinander gleich.

Formel (46) auf S. 473 zeigt, dafs die Skala eines Gasthermometers, welches ein ideales Gas enthält, mit der absoluten Skala von Thomson identisch ist. Die Eigenschaften des bei konstantem Volumen erwärmten Wasserstoffes unterscheiden sich äufserst wenig von den Eigenschaften eines idealen Gases; daher hat man diese Skala als Fundamentalskala gewählt.

Wir wollen nun auf eine bemerkenswerte Eigenschaft der absoluten Skala von Thomson hinweisen. Angenommen, es seien T_1, T_2, T_3, ... gleichweit voneinander entfernte Temperaturen, z. B. ganze Grade dieser Skala, so dafs $T_1 - T_2 = T_2 - T_3 = T_3 - T_4 =$ u. s. w. ist. Die Gleichungen (51) ergeben

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad \frac{T_2 - T_3}{T_2} = \frac{Q_2 - Q_3}{Q_2} \text{ u. s. w.}$$

Dividiert man die eine Proportion durch die andere, so erhält man, da $T_1 : T_2 = Q_1 : Q_2$ ist

$$Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = Q_3 - Q_4 = \text{u. s. w.}$$

oder

$$q_1 = q_2 = q_3 = \text{u. s. w.}$$

wo, wie auch oben, q_1, q_2, q_3 ... diejenigen Wärmemengen sind, welche bei den zwischen denselben beiden Adiabaten MN und RS (Fig. 134) und den „im gleichen Abstande befindlichen" (natürlich nicht geometrisch, sondern in Bezug auf die Temperaturen) Isothermen vollzogenen Carnotschen Prozessen in Arbeit übergehen. Bei allen Carnotschen Prozessen, welche zwischen zwei gegebenen Adiabaten und gleich weit voneinander abstehenden Isothermen vor sich gehen, werden gleiche Wärmemengen in Arbeit verwandelt. Wählt man v und p (Fig. 137) als unabhängig Veränderliche und bezeichnet man die Flächen der Vierecke *abdc*, *cdfe* u. s. w. mit σ_1, σ_2 ..., so ist $q_1 = A\sigma_1$, $q_2 = A\sigma_2$ u. s. w. (S. 463). Die Gleichung $q_1 = q_2 = q_3 = \ldots$ ergiebt

$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \ldots,$$

d. h. die Flächeninhalte von *abdc*, *cdfe* u. s. w. sind einander gleich. Dieses Resultat läfst sich verallgemeinern. Suchen wir auf der Isotherme T_1 einen Punkt b' auf, welcher der Bedingung genügt, dafs die Wärmemenge Q_1', welche vom Körper auf dem Wege bb' aufgenommen wird, gleich Q_1 ist. Durch b' ziehen wir die Adiabate UV, welche die gleich weit voneinander entfernten Isothermen in den Punkten

d', f' u. s. w. schneidet. Sind Q_2', Q_3' ... die bei den Prozessen dd', ff' ... aufgenommenen Wärmemengen, so folgt aus der Gleichung $Q_1' = Q_1$ offenbar, dafs $Q_2' = Q_2$, $Q_3' = Q_3$ u. s. w. ist. Die Adiabaten MN, RS, UV wollen wir als äquidistant bezeichnen.

Es ist klar, dafs $\sigma_1' = \sigma_2' = \ldots = \sigma_1 = \sigma_2 = \ldots$ ist.

Wählt man v und p als unabhängige Veränderliche, so sind die Flächeninhalte der Vierecke, die von einem Netze äquidistanter Isothermen und Adiabaten gebildet werden, einander gleich.

Sehr interessant ist es, dafs, wenn man verschiedene Körper nimmt und für dieselben die Wärmemengen Q_1 (Fig. 137) einander gleich macht, die auf beliebigen anderen Isothermen gelegenen Q_2, Q_3 gleichfalls für alle Körper gleich sind.

§ 16. Formeln, welche aus dem zweiten Hauptsatze folgen. Die Wärmemenge dQ, welche bei einem unendlich kleinen, umkehrbaren Prozefs von dem Körper aufgenommen wird, wenn die unabhängig Veränderlichen um dx und dy zunehmen, haben wir ausgedrückt in der Form, s. (38, a) S. 463,

$$dQ = Xdx + Ydy \quad \ldots\ldots \quad (52,a)$$

in der X und Y Funktionen von x und y sind. Ist $y = t$, s. (38, b), so schreiben wir

$$dQ = X_t dx + c_x dt \quad \ldots\ldots \quad (52,b)$$

wo c_x eine der Wärmekapazitäten des Körpers ist. Im speziellen Falle, wo x und y zwei der Gröfsen v, p, t sind, führten wir die Bezeichnungen k, l, a, e, c_v und c_p, s. (40, a, b, c) S. 464, ein. Die Beziehungen dieser Funktionen zu einander werden durch die Formeln (41, a, b, c, d, f), S. 465 und 466, ausgedrückt.

Der erste Hauptsatz gab uns die allgemeine Formel (42), S. 467, und die speziellen Formeln (42, a, b, c), ebendaselbst. Der zweite Hauptsatz führt zu neuen Ausdrücken für dieselbe Differenz der „übers Kreuz" genommenen Differentialquotienten. Von gröfstem Interesse sind, wie wir sehen werden, die Beziehungen, die sich aus der Kombination der auf den ersten und auf den zweiten Hauptsatz gegründeten Formeln ergeben. Wir sahen, dafs dQ nicht ein vollständiges Differential einer Funktion der Veränderlichen x und y ist, denn die übers Kreuz genommenen Differentialquotienten sind nicht einander gleich, $\int dQ$ ist vom Wege abhängig und ist für einen geschlossenen Weg nicht gleich Null. Die Formeln (50) und (50, b) zeigen, dafs für umkehrbare Prozesse der Ausdruck

$$\int \frac{dQ}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (52,c)$$

von dem Wege unabhängig ist und für einen geschlossenen Weg gleich Null ist. Hieraus folgt, dafs für jeden unendlich kleinen umkehrbaren Prozefs der Ausdruck unter dem Integralzeichen gleich ist dem vollständigen Differential einer gewissen Funktion der Gröfsen x und y, welche wir mit S bezeichnen wollen. Die Funktion S, welche Entropie genannt wird, werden wir später genauer studieren. Es ist also

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad \ldots \ldots \ldots \quad (53)$$

für jeden unendlich kleinen, umkehrbaren Prozefs ein vollständiges Differential und dieses ist die einfachste mathematische Formulierung des zweiten Hauptsatzes. Aus (53) ergiebt sich die Formel für die Differenz der übers Kreuz genommenen Differentialquotienten der Gröfsen X und Y. Substituieren wir (52, a), so sehen wir, dafs

$$\frac{dQ}{T} = \frac{X}{T}\,dx + \frac{Y}{T}\,dy$$

ein vollständiges Differential ist, und dafs daher für diesen Ausdruck die übers Kreuz genommenen Differentialquotienten einander gleich sein müssen:

$$\frac{\partial\left(\frac{X}{T}\right)}{\partial y} = \frac{\partial\left(\frac{Y}{T}\right)}{\partial x} \quad \text{oder} \quad \frac{T\frac{\partial X}{\partial y} - X\frac{\partial T}{\partial y}}{T^2} = \frac{T\frac{\partial Y}{\partial x} - Y\frac{\partial T}{\partial x}}{T^2}.$$

Kürzen wir den Nenner, schaffen wir die Differentialquotienten von X und von Y auf eine Seite und dividieren wir durch T, so erhalten wir

$$\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{1}{T}\left(X\frac{\partial T}{\partial y} - Y\frac{\partial T}{\partial x}\right) \quad \ldots \quad (54)$$

Durch Kombination dieser Formel mit (42) erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} X\frac{\partial T}{\partial y} - Y\frac{\partial T}{\partial x} &= A\,T\,D\,(x, y) \\ D\,(x, y) &= \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial p}{\partial x} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (55)$$

Dieses ist eine der allgemeinsten Formeln der Thermodynamik, die sich aus der Kombination der beiden Hauptsätze derselben ergiebt.

Betrachten wir nun den wichtigen speziellen Fall, in dem eine der unabhängig Veränderlichen die Temperatur ist, d. h. $y = t$, $X = X_t$, $Y = c_x$, siehe (52, b). In diesem Falle ist $\frac{\partial T}{\partial y} = 1$, $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$, und (54) und (55) ergeben

$$\frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_x}{\partial x} = \frac{X_t}{T} \quad \ldots \ldots \quad (56,a)$$

$$X_t = A\,T\left(\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial p}{\partial x}\right) \quad \ldots \quad (56,b)$$

oder verkürzt

$$X_t = A\,T D\,(x, t) \quad \ldots \ldots \quad (56,c)$$

Formel (56, b) zeigt, dafs, wenn man als eine von den unabhängig Veränderlichen die Temperatur nimmt, in dem Ausdrucke für $d\,Q$ der Koeffizient bei dem Differential der zweiten Veränderlichen x vollkommen bestimmt wird. Der erste Hauptsatz ergiebt die Formel, siehe (42)

$$\frac{\partial X_t}{\partial t} - \frac{\partial c_x}{\partial x} = A\,D\,(x, t) \quad \ldots \ldots \quad (56,d)$$

Setzen wir (56, c) in (56, d) ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial c_x}{\partial x}\right)_t = A\,T\,\frac{\partial D\,(x,t)}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (56,e)$$

Es ist immer möglich, den Differentialquotienten nach x der Wärmekapazität bei konstantem x zu erhalten.

Gehen wir nun zu den drei speziellen Fällen über, in denen x und y zwei der drei Gröfsen v, p, t sind. Auf diese Fälle beziehen sich die Formeln (40, a, b, c) S. 464, (41, a, b, c, d, f) S. 465 bis 466 und (42, a, b, c) S. 467.

1. $x = v$, $y = p$; $X = k$, $Y = l$; $d\,Q = k\,d\,v + l\,d\,p$; $D(v,p) = 1$. Formel (54) ergiebt

$$\frac{\partial k}{\partial p} - \frac{\partial l}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(k\,\frac{\partial t}{\partial p} - l\,\frac{\partial t}{\partial v}\right) \quad \ldots \quad (57,a)$$

Aus (42, a) oder (55) erhalten wir

$$k \cdot \frac{\partial t}{\partial p} - l\,\frac{\partial t}{\partial v} = A\,T \quad \ldots \ldots \quad (57,b)$$

Es ist dieses eine sehr bemerkenswerte Beziehung der Funktionen k und l zu einander.

2. $x = v$, $y = t$; $X = a$, $Y = c_v$; $d\,Q = a\,d\,v + c_v\,d\,t$; $D\,(v,t) = \frac{\partial p}{\partial t}$. Eine der Veränderlichen ist die Temperatur; (56, a) ergiebt

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{a}{T} \quad \ldots \ldots \quad (58,a)$$

Durch Kombination dieser Formel mit (42, b), S. 467

$$\frac{\partial a}{\partial t} - \frac{\partial c_v}{\partial v} = A\,\frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (58,b)$$

oder direkt aus (56, e) erhalten wir

$$a = A\,T\,\frac{\partial p}{\partial t} \quad \text{(58, c)}$$

Diese bemerkenswerte Formel ist unter der Bezeichnung der Thomsonschen Formel bekannt.

Führen wir den früheren Ausdruck $\frac{\partial p}{\partial t} = \gamma p_0$ ein, und machen wir von der Formel (41, d) Gebrauch, in der α und β die Koeffizienten der Wärmeausdehnung und der Volumenkompression sind, so erhält (58, c) die Form

$$a = A\,T\,\frac{\alpha v_0}{\beta v} \quad \text{(58, d)}$$

Substituieren wir (58, c) in (58, b) oder benutzen wir direkt Formel (56, e), so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_t = A\,T\,\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad \text{(58, e)}$$

Eine interessante Formel, durch welche die Abhängigkeit der Wärmekapazität bei konstantem Volumen vom Volumen zur Abhängigkeit des Druckes von der Temperatur in Beziehung gesetzt wird.

Ist p eine lineare Funktion der Temperatur, d. h. eine Funktion von der Form $p = p_0\,(1 + \alpha_p\,t)$ oder, mit anderen Worten, ist der thermische Koeffizient des Druckes α_p von der Temperatur unabhängig, so ist die Wärmekapazität c_v vom Volumen unabhängig.

3. $x = p$, $y = t$; $X = e$, $Y = c_p$; $dQ = e\,dp + c_p\,dt$; $D\,(p, t) = -\frac{\partial v}{\partial t}$. Auch hier ist eine der Veränderlichen die Temperatur; (56, a) ergiebt

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{e}{T} \quad \text{(59, a)}$$

Durch Kombination dieser Formel mit (42, c), S. 467:

$$\frac{\partial e}{\partial t} - \frac{\partial c_p}{\partial p} = -A\,\frac{\partial v}{\partial t} \quad \text{(59, b)}$$

oder direkt auf Grund von (56, e) erhalten wir

$$e = -A\,T\,\frac{\partial v}{\partial t} \quad \text{(59, c)}$$

Diese Formel ist der Formel (58, c) analog. Substituieren wir $\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0$, so erhalten wir die einfache Formel

$$e = A\,T\,\alpha\,v_0 \quad \text{(59, d)}$$

Substituieren wir (59, c) in (59, b) oder verwenden wir direkt Formel (56, e), so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -A T \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \quad \cdots\cdots \quad (59, e)$$

analog (58, e). Diese Formel zeigt, dafs, wenn das Volumen eine lineare Funktion der Temperatur ist, d. h. wenn der Ausdehnungskoeffizient von der Temperatur unabhängig ist, so ist die Wärmekapazität c_p vom Drucke unabhängig. Formel (59, e) kann man auch in folgender Form niederschreiben:

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_t = -A T v_0 \frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad \cdots\cdots \quad (59, f)$$

Die Formeln (58, c) und (59, c) geben uns die Möglichkeit, neue Ausdrücke für dQ statt $dQ = a dv + c_v dt$ und $dQ = e dp + c_p dt$ hinzuschreiben. Substituieren wir die Ausdrücke für a und e, so erhalten wir die sehr wichtigen Formeln

$$\left.\begin{aligned} dQ &= c_v dt + A T \frac{\partial p}{\partial t} \partial v \\ dQ &= c_p dt - A T \frac{\partial v}{\partial t} \partial p \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots \quad (60, a)$$

Entnimmt man der Formel (57, b) den Ausdruck für k oder l und substituiert ihn in die Formel $dQ = k dv + l dp$, so erhält man leicht die beiden Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} dQ &= (l dt + A T d v) \frac{\partial p}{\partial t} \\ dQ &= (k dt - A T dp) \frac{\partial v}{\partial t} \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots \quad (60, b)$$

Die Ausdrücke für k und l waren in (41, c) und (41, f), S. 465 bis 466 gegeben. Für dQ erhält man, wenn man für k und l die Ausdrücke (41, f) substituiert, die interessante Formel

$$dQ = c_p \frac{\partial t}{\partial v} dv + c_v \frac{\partial t}{\partial p} dp \quad \cdots\cdots \quad (60, c)$$

§ 17. Die Energie des Körpers. Kirchhoffsche Formel. Die Ergebnisse des vorigen Paragraphen geben uns die Möglichkeit, eine Formel für die Energie U des Körpers aufzustellen. Als unabhängige Veränderliche wählen wir eine beliebige Gröfse x und die Temperatur t. In diesem Falle ist

$$\left.\begin{aligned} dQ &= X_t dx + c_x dt \\ X_t &= A T D (x, t) \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots \quad (61, a)$$

siehe (56, c); der Ausdruck für $D(x, t)$ ist in (56, b) gegeben. Es sei $U(x_0, t_0) = U_0$; gesucht wird $U = U(x, t)$. Die Werte der Funktionen c_x, v, p bei $x = x_0$ bezeichnen wir mit c_0, v_0 und p_0; es sind dieses Funktionen von t, so daſs $c_0 = c_x(x_0, t)$, $v_0 = v(x_0, t)$, $p_0 = p(x_0, t)$ ist. Wir haben:

$$dQ = dU + Apdv =$$
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial x} + Ap\frac{\partial v}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial U}{\partial t} + Ap\frac{\partial v}{\partial t}\right)dt.$$

Die Faktoren von dx und dt müssen X_t und c_x gleich sein; setzen wir für X_t seinen Wert ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t = ATD(x, t) - Ap\frac{\partial v}{\partial x} \quad \dots \quad (61, b)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_x = c_x - Ap\frac{\partial v}{\partial t} \quad \dots \quad (61, c)$$

Wenn $x = v$ und $x = p$ ist, erhalten wir dementsprechend:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t &= AT\frac{\partial p}{\partial t} - Ap = AT^2\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{T}\right)\\ \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v &= c_v\end{aligned}\right\} \quad \dots \quad (61, d)$$

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t &= -AT\frac{\partial v}{\partial t} - Ap\frac{\partial v}{\partial p}\\ \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p &= c_p - Ap\frac{\partial v}{\partial t}\end{aligned}\right\} \quad \dots \quad (61, e)$$

Der Vollständigkeit wegen fügen wir noch zwei Formeln hinzu:

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_v = c_v\frac{\partial t}{\partial p}\\ \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p\left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = c_p\frac{\partial t}{\partial v} - Ap\end{aligned}\right\} \quad \dots \quad (61, f)$$

Substituiert man $D(x, t) = \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial p}{\partial x}$, so kann man Formel (61, b) leicht umformen und ihr folgende Fassung geben:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_t = AT^2\left[\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right)\right].$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich

$$U(x, t) = U(x_0, t) + AT^2\int_{x_0}^{x}\left[\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right)\right]dx.$$

Substituiert man in (61, c) $x = x_0$, so erhält man

$$\frac{\partial U(x_0, t)}{\partial t} = c_0 - A p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}.$$

Hieraus folgt

$$U(x_0, t) = U(x_0, t_0) + \int_{t^0}^{t} \left(c_0 - A p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}\right) d t.$$

Substituieren wir diesen Ausdruck, so haben wir:

$$U(x, t) = U(x_0, t_0) + \int_{t^0}^{t} \left(c_0 - A p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t}\right) d t +$$

$$+ A T^2 \int_{x_0}^{x} \left[\frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{p}{T}\right)\right] d x \quad . \quad . \quad (62)$$

Es ist dieses die Kirchhoffsche Formel. Betrachten wir zwei spezielle Fälle, wenn $x = v$ und wenn $x = p$ ist.

1. $x = v$; $\frac{\partial v}{\partial x} = 1$; $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$; $\frac{\partial v_0}{\partial t} = 0$; c_0 ist gleich dem Werte der Wärmekapazität bei konstantem Volumen $v = v_0$, welche wir mit $(c_v)_0$ bezeichnen wollen; es ergiebt sich:

$$U(v, t) = U(v_0, t_0) + \int_{t_0}^{t} (c_v)_0 \, d t + A T^2 \int_{0}^{v} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{p}{T}\right) d v \quad . \quad (62, a)$$

2. $x = p$; $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$; das zweite Integral läſst sich leicht vereinfachen; ferner ist c_0 die Wärmekapazität bei konstantem Druck $p = p_0$, welche wir mit $(c_p)_0$ bezeichnen wollen; der Druck p_0 ist von der Temperatur t unabhängig und daher ist:

$$A \int_{t_0}^{t} p_0 \frac{\partial v_0}{\partial t} \, d t = A p_0 \left[v(p_0, t) - v(p_0, t_0)\right].$$

Wir erhalten schlieſslich

$$U(p, t) = U(p_0, t_0) + \int_{t} (c_p)_0 \, d t + A p_0 [v(p_0 t) -$$

$$- v(p_0, t_0)] - A \int_{p_0}^{p} \left(T \frac{\partial v}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial p}\right) dp \quad . \quad . \quad (62, b)$$

§ 18. Die Entropie und ihre Eigenschaften. Nehmen wir an, es seien A und B zwei Zustände eines gegebenen Körpers und es wäre möglich, wenn auch nur theoretisch, von A nach B vermittelst eines oder mehrerer verschiedener umkehrbarer Prozesse zu gelangen. Wir sahen, dafs in diesem Falle der Wert des Integrals

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = Const,$$

d. h. unabhängig davon ist, welchen von den von A nach B führenden umkehrbaren Prozessen wir benutzt haben. Hieraus folgt, wie bereits (S. 506) erwähnt wurde, dafs $dQ:T$ das vollständige Differential einer gewissen bestimmten Zustandsfunktion des Körpers, d. h. einer Funktion der den Zustand des Körpers bestimmenden Veränderlichen x und y ist. Diese Funktion nennt man die Entropie des Körpers; wir wollen sie mit S bezeichnen. Dann haben wir $S = f(x, y)$ und ferner.

$$dS = \frac{dQ}{T} \qquad (63,a)$$

$$dQ = TdS \qquad (63,b)$$

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 \qquad (63,c)$$

Hier sind S_1 und S_2 Werte der Funktion $S = f(x, y)$ für die Zustände A und B. Aus dem Gesagten erhellt, dafs die Entropie des Körpers ebensowenig bestimmt werden kann wie seine Energie, denn wir kennen nicht denjenigen Zustand des Körpers, für welchen $S = 0$ ist. Man kann nur von der Differenz der Werte der Entropie für zwei Zustände des Körpers reden.

Ferner ist es klar, dafs eine solche Differenz nur dann einen Sinn hat, wenn es einen umkehrbaren Weg giebt, der von A nach B führt. Wir nehmen an, dafs ein solcher Weg in der That immer vorhanden sei, und bemerken, dafs die Voraussetzung von der Möglichkeit umkehrbarer Prozesse für alle in der Natur erfolgenden Veränderungen bis jetzt zu keinerlei Widersprüchen geführt hat.

Macht ein Körper einen Kreisprozefs durch, so nehmen am Schlusse des Prozesses seine Entropie, sowie auch seine Energie ihren früheren Wert an, denn beide Gröfsen sind Zustandsfunktionen.

Nehmen wir an, es existiere ein nicht umkehrbarer Prozefs, der von A nach B führt. Dann bilden wir einen Kreisprozefs, indem wir von A nach B auf dem nicht umkehrbaren Wege und von B nach A auf einem der stets vorhandenen umkehrbaren Wege gelangen. Auf Grundlage der Formel (50, a), S. 494, haben wir

$$(\text{nicht umkehrbar}) \int_A^B \frac{dQ}{T} + (\text{umkehrbar}) \int_B^A \frac{dQ}{T} < 0,$$

oder, siehe (63, c)

$$(\text{nicht umkehrbar}) \int_A^B \frac{dQ}{T} + S_1 - S_2 < 0,$$

$$(\text{nicht umkehrbar}) \int_A^B \frac{dQ}{T} < S_2 - S_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63, d)$$

Für einen nicht umkehrbaren Prozefs ist die Zunahme der Entropie gröfser als das Integral $\int_A^B \frac{dQ}{T}$.

Wir können sagen, dafs bei einem nicht umkehrbaren Prozesse die Zunahme der Entropie gleich ist diesem, längs eines beliebigen umkehrbaren Weges genommenen Integral. Hieraus ergiebt sich eine wichtige Folgerung. Wir sahen, dafs für einen umkehrbaren unendlich kleinen Prozefs $dQ = dU + Apdv$ ist; für einen nicht umkehrbaren Prozefs verliert diese Gleichung ihre Gültigkeit. Für jeden Prozefs ist jedoch $dS = dQ : T$, wo dQ dem umkehrbaren Prozefs entspricht. Hieraus folgt, dafs, wenn auch bei einem nicht umkehrbaren Prozesse die Gleichung $dQ = dU + Apdv$ nicht richtig ist, wir dennoch sowohl für einen umkehrbaren als auch für einen nicht umkehrbaren Prozefs haben:

$$dS = \frac{dU + Apdv}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63, e)$$

Ferner ist für einen umkehrbaren Prozefs

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63, f)$$

für einen nicht umkehrbaren Prozefs

$$dS > \frac{dQ}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63, g)$$

Wir wollen einen solchen Prozefs, während dessen sich die Entropie nicht ändert, als isentropischen Prozefs bezeichnen. Für einen umkehrbaren adiabatischen Prozefs ist $dQ = 0$; (63, c) ergiebt $S_2 = S_1$, d. h. $S = Const.$ Der umkehrbare adiabatische Prozefs ist ein isentropischer Prozefs. Formel (63, d) ergiebt, wenn $dQ = 0$ ist, $S_2 > S_1$. Ein nicht umkehrbarer adiabatischer

Prozefs ist kein isentropischer Prozefs; bei einem solchen Prozesse nimmt die Entropie zu.

Nimmt der Körper Wärme auf, so nimmt die Entropie stets zu, siehe (63, f) und (63, g). Giebt der Körper Wärme ab und ist der Prozefs umkehrbar, so nimmt die Entropie des Körpers ab.

Für umkehrbare isothermische Prozesse ist $T = Const$ und (63, c) ergiebt:

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} \quad \text{(63 h)}$$

Für einen isolierten Körper haben wir $dQ = 0$; (63, b) und (63, g) zeigen, dafs die Entropie eines isolierten Körpers nur zunehmen oder unverändert bleiben kann; in keinem Falle aber kann die Entropie eines isolierten Körpers abnehmen.

Wir gehen nun zu der Frage über, welche Änderungen die Entropie eines isolierten Systems von Körpern erleiden kann, d. h. die Summe der Entropien aller dieser Körper. In einem solchen System können die verschiedenartigsten physikalischen und chemischen Prozesse vor sich gehen, wobei wir voraussetzen, dafs kein Energieaustausch zwischen dem System und seiner Umgebung stattfindet.

Hier müssen wir uns an das erinnern, was im § 12 über den Charakter der Thermodynamik gesagt war: wir haben das Recht, von einem Satze zu einem allgemeineren überzugehen, wenn die Folgerungen aus letzterem sich empirisch ebenso allgemein bestätigen wie die Folgerungen aus dem ersteren.

Wir verallgemeinern also den obigen Satz und sagen: In einem isolierten System von Körpern kann die Entropie niemals abnehmen; finden in dem System umkehrbare Prozesse statt, so bleibt die Entropie unverändert; bei jedem nicht umkehrbaren Prozesse wächst sie.

Es ist nicht möglich, diesen Satz in seiner Allgemeinheit, d. h. für alle denkbaren Prozesse zu beweisen, indem man sich nur auf den obigen, für einen einzelnen Körper gültigen Satz stützt. Der allgemeine Satz wird aber durch die empirische Bestätigung aller aus ihm gezogenen Folgerungen bewiesen. Betrachten wir den einfachsten Fall eines aus zwei Körpern bestehenden Systems. Hier kann erstens der Zustand jedes einzelnen Körpers Veränderungen erleiden, wobei seine Entropie nicht abnehmen kann. Aufserdem kann z. B. ein Wärmeaustausch zwischen den beiden Körpern stattfinden, deren Temperaturen wir mit T_1 und T_2 bezeichnen wollen, wobei $T_1 > T_2$ sei. Geht dQ von dem ersten Körper auf den zweiten über, so ändert sich die Entropie des Systems um den Betrag:

$$dS = dQ\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\, dQ.$$

Differieren T_1 und T_2 unendlich wenig voneinander, d. h. stellt der Übergang der Wärme dQ einen umkehrbaren Prozeſs vor, so ist $dS = 0$; ist $T_1 - T_2$ eine endliche Gröſse, so ist der Prozeſs nicht umkehrbar und $dS > 0$. Wir sehen an diesem Beispiel, daſs die Entropie S eines isolierten Systems, welches aus zwei Körpern besteht, unverändert bleibt oder wächst, aber nicht abnimmt.

Wir können auf dieselbe Weise auch andere Prozesse untersuchen; stets zeigt es sich, daſs die Änderungen der Entropie dem obigen Satze gehorchen. Dieser Satz drückt in einfachster Form das Vorhandensein einer Tendenz in den Naturerscheinungen aus, worin, wie wir sahen, das Wesen des zweiten Hauptsatzes besteht.

Wir geben daher dem zweiten Hauptsatze der Thermodynamik die neue Formulierung:

Die Entropie eines isolierten Systems von Körpern kann nicht abnehmen; sie bleibt unverändert bei umkehrbaren Prozessen und nimmt zu bei nicht umkehrbaren Prozessen, welche sich in diesem System vollziehen.

Wir nehmen für jeden von den Körpern, aus denen das System besteht, eine bestimmte Zusammensetzung, bestimmte Eigenschaften und für jeden gegebenen Moment eine bestimmte Temperatur an. Wenn im System nicht homogene oder ungleichmäſsig erwärmte Körper vorhanden sind, so müssen wir sie in entsprechende, im äuſsersten Falle in eine unendlich groſse Anzahl Teile zerlegt denken; die Entropie des Körpers ist in diesem Falle die Summe der Entropien dieser Teile.

Den Lehrsatz von der Entropie eines isolierten Systems verallgemeinernd, sprach Clausius den Satz aus: Die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu. Eine derartige Verallgemeinerung ist jedoch nicht zulässig, da sie die Grenzen der uns zugänglichen Naturerkenntnis übersteigt.

Aus dem Entropiesatze lassen sich für spezielle Fälle verschiedene Folgerungen ableiten. Für Kreisprozesse erhält man z. B. sofort folgende Sätze:

Führt ein Körper einen Kreisprozeſs aus, so erreicht seine Entropie am Schlusse desselben ihren Anfangswert, während in anderen Körpern Veränderungen zurückbleiben. Ist der Kreisprozeſs umkehrbar, so bleibt die Summe der Entropien jener Körper unverändert; ist der Kreisprozeſs nicht umkehrbar, so ist die Gesamtentropie am Schluſs des Prozesses gröſser als am Anfang.

Sehr tiefgehende Untersuchungen über nicht umkehrbare Prozesse im Zusammenhang mit dem Entropiegesetz sind angestellt worden von Wiedeburg, Duhem und Natanson. Auf diese Arbeiten können wir hier nicht eingehen.

Die Entropie S ist eine Funktion der unabhängig Veränderlichen x und y; sie **kann jedoch auch selbst als eine der unabhängig Veränderlichen, die den Zustand des Körpers bestimmen, gewählt werden.** Wir wollen nun einige bemerkenswerte Formeln, welche die Beziehungen der Gröfsen U, S, p, v, t zu einander ausdrücken, ableiten. Wir hatten für **jeden** umkehrbaren oder nicht umkehrbaren Prozefs die Formel (63, e), S. 513, aus welcher sich ergiebt

$$T\,dS = dU + Ap\,dv \quad \ldots \ldots \quad (64)$$

Hieraus folgt

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial x}dx + \frac{\partial S}{\partial y}dy\right) = \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial x}dx + \frac{\partial v}{\partial y}dy\right).$$

Es ist also

$$\left.\begin{aligned} T\frac{\partial S}{\partial x} &= \frac{\partial U}{\partial x} + Ap\frac{\partial v}{\partial x} \\ T\frac{\partial S}{\partial y} &= \frac{\partial U}{\partial y} + Ap\frac{\partial v}{\partial y} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (64,\text{a})$$

Differenzieren wir die erste Gleichung nach y, die zweite nach x und subtrahieren sie voneinander, so erhalten wir die bemerkenswerte Formel

$$\frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial x} = A\left(\frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial y}\frac{\partial p}{\partial x}\right) \quad \ldots \quad (65)$$

Wir überlassen es dem Leser, die **geometrische** Bedeutung dieser Gleichung zu formulieren. Wir gehen nun zu speziellen Fällen über. Der Klarheit wegen klammern wir die Differentialquotienten ein und geben unten als Index diejenige Gröfse an, welche konstant bleibt.

1. $x = v$, $y = t$. Man erhält leicht aus (65):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t = A\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \quad \ldots \ldots \quad (66,\text{a})$$

Durch diese Formel wird die Abhängigkeit der Entropie vom Volumen v bei konstanter Temperatur t bestimmt.

2. $x = p$, $y = t$. Es ergiebt sich die Abhängigkeit der Entropie vom Drucke p bei konstantem t

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t = -A\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \quad \ldots \ldots \quad (66,\text{b})$$

3. $x = v$, $y = S$. Formel (65) ergiebt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = -A\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_S \quad \ldots \ldots \quad (66,\text{c})$$

4. $x = p$, $y = S$. Es ergiebt sich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p = A\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_S \quad \ldots \ldots \quad (66,\text{d})$$

5. $x = v$, $y = p$ giebt die interessante Formel

$$\frac{\partial S}{\partial v}\frac{\partial T}{\partial p} - \frac{\partial S}{\partial p}\frac{\partial T}{\partial v} = A \quad \ldots\ldots \quad (66,\text{e})$$

Man erhält noch zwei bemerkenswerte Formeln, wenn man in (64, a) $x = v$, $y = S$ setzt; dann ist

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 0,\ \frac{\partial v}{\partial y} = 0,\ \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial y} = 1;$$

es bleibt

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S &= -Ap\\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v &= T\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (66,\text{f})$$

Die erste Formel zeigt, dafs der Druck ein Mafs für die Abnahme der Energie ist, wenn das Volumen isentropisch zunimmt; die zweite Formel besagt, dafs die absolute Temperatur ein Mafs für die Zunahme der Energie ist, wenn die Entropie bei konstantem Volumen zunimmt.

Wir führen ferner diejenigen Formeln an, welche die Beziehungen der Energie U zur Entropie S ausdrücken; man erhält dieselben, wenn man in (64, a) zuerst $x = v$. $y = t$ setzt.

Dann ist $\frac{\partial v}{\partial x} = 1$, $\frac{\partial v}{\partial y} = 0$ und folglich

$$\left.\begin{aligned}T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t &= \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t + Ap\\ T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (67,\text{a})$$

Besonders bemerkenswert ist die zweite Formel.

Setzt man in (64, a) $x = p$, $y = t$, so erhält man

$$\left.\begin{aligned}T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t &= \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t\\ T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p\end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (67,\text{b})$$

Substituiert man in die zweite Formel (67, a) und in die zweite Formel (67, b) die in (61, d) und (61, e) S. 510 gegebenen Werte der Differentialquotienten der Energie, so erhält man

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_v &= \frac{c_v}{T}\\ \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p &= \frac{c_p}{T}\end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (67,\text{c})$$

Auf S. 510 entwickelten wir die Formel (62) von Kirchhoff für die Energie. Wir wollen nun eine analoge Formel für die Abhängigkeit der Entropie von x und t ableiten. Wir haben

$$dQ = X_t\,dx + c_x\,dt = T\,dS.$$

Hieraus folgt

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_x = c_x \quad \ldots \quad (68)$$

Formel (65) ergiebt bei $y = t$

$$\frac{\partial S}{\partial x} = A\left(\frac{\partial p}{dt}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right);$$

hieraus folgt

$$S(x,t) = S(x_0,t) + A\int_{x_0}^{x}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right)dx.$$

Setzen wir in (68) $x = x_0$, so haben wir

$$\frac{\partial S(x_0,t)}{\partial t} = \frac{(c_x)_0}{T},$$

und folglich

$$S(x_0,t) = S(x_0,t_0) + \int_{t_0}^{t}\frac{(c_x)_0}{T}\,dt.$$

Schliefslich erhalten wir

$$S(x,t) = S(x_0,t_0) + \int_{t_0}^{t}\frac{(c_x)_0}{T}\,dt + A\int_{x_0}^{x}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right)dx \quad (68,\mathrm{a})$$

Diese Formel stammt gleichfalls von Kirchhoff. Führen wir, wie auf S. 511, die Gröfsen $(c_v)_0$ und $(c_p)_0$ ein, so erhalten wir die speziellen Formeln:

1. $x = v$.

$$S(v,t) = S(v_0,t_0) + \int_{t_0}^{t}\frac{(c_v)_0}{T}\,dt + A\int_{v_0}^{v}\frac{\partial p}{\partial t}\,dv \quad \ldots \quad (68,\mathrm{b})$$

2. $x = p$.

$$S(p,t) = S(p_0,t_0) + \int_{t_0}^{t}\frac{(c_p)_0}{T}\,dt - A\int_{p_0}^{p}\frac{\partial v}{\partial t}\,dp \quad \ldots \quad (68,\mathrm{c})$$

Von diesen Formeln werden wir in den folgenden Kapiteln Gebrauch machen.

§ 19. Freie Energie und thermodynamisches Potential. Dank den Arbeiten von Massieu, Helmholtz, Duhem, Gibbs,

Planck, Natanson u. a. sind neue umfangreiche Teile der Thermodynamik entstanden, welche von grofser praktischer und theoretischer Bedeutung sind. Bei uns (Rufsland) beschäftigten sich mit den hierher gehörigen Fragen Umow, Schiller, Golizin, Piltschikow u. a. Massieu war der erste, der die beiden Funktionen $H = TS - U$ und $H' = TS - U - Apv$ einführte und auf ihre Bedeutung hinwies, und zwar auf die der ersten in dem Falle, wo die unabhängig Veränderlichen $x = v$ und $y = t$ sind, und auf die der zweiten, wenn $x = p$, $y = t$ ist. Durch jede von diesen Funktionen werden ausgedrückt: die Energie U, die Entropie S, die Wärmekapazitäten, die Ausdehnungs- und Kompressionskoeffizienten u. s. w. Dieselben Funktionen geben uns, wie wir später an Beispielen sehen werden, die Möglichkeit, die Frage bezüglich des Gleichgewichts eines Systems zu einer einfachen Minimumaufgabe zu gestalten. Etwas später führte Helmholtz den Begriff der freien Energie ein, welche sich nur durch das Vorzeichen von der Massieuschen Funktion H unterscheidet. Ferner führte Duhem die Bezeichnung: thermodynamische Potentiale für $-H$ und $-H'$ ein und wies die Bedeutung dieser Funktionen für eine ganze Reihe von Fragen nach, die sich auf die Erscheinungen der Dissociation, Löslichkeit, Verdampfung u. s. w. beziehen. Gibbs erweiterte und verallgemeinerte in bedeutendem Mafse diese Theorie, welche heute eine äufserst wichtige Rolle bei der Analyse vieler elektrischer und chemischer Erscheinungen spielt, mit denen sich die Thermodynamik vor dem Erscheinen der Arbeiten der erwähnten Forscher, insbesondere derjenigen von Helmholtz, Gibbs und Planck, nicht befafste. In den folgenden Kapiteln werden wir verschiedenen Anwendungen dieser Theorie begegnen.

Da es an einer präcisen Therminologie einstweilen noch fehlt, wollen wir die Gröfse

$$F = U - TS \qquad (69)$$

als freie Energie bezeichnen (Duhem bezeichnet diese Gröfse als thermodynamisches Potential bei konstantem Volumen; Gibbs bezeichnet sie mit ψ).

Die Gröfse

$$\Phi = U - TS + Apv \qquad (70)$$

wollen wir als thermodynamisches Potential bezeichnen (Duhem fügt hinzu „bei konstantem Drucke;“ Gibbs bezeichnet sie mit ζ).

Die Energie und die Entropie sind ihren absoluten Werten nach stets unbekannt. Es sollen daher im weiteren U und S die von einem beliebigen Anfangszustande aus gerechneten Zuwachse an Energie und Entropie bedeuten.

Planck hat in seinen grundlegenden Untersuchungen die Zustandsfunktion

$$\Psi = S - \frac{U + Apv}{T}$$

benutzt; offenbar ist $\Phi = -\Psi T$.

Gibbs führte noch eine dritte Funktion

$$\chi = U + Apv$$

ein. Aufserdem hat aber Gibbs den Begriff des Potentials in der Thermodynamik noch aufserordentlich erweitert. Im nächsten Paragraph werden wir darüber einige Worte sagen können.

Wir wollen nun vor allem zeigen, auf welche Weise verschiedene physikalische Gröfsen sich durch F ausdrücken lassen, wenn $x = v$, $y = t$ ist, und durch Φ, wenn $x = p$, $y = t$ ist.

I. Unabhängig Veränderliche v und t. Wir hatten die Formeln (61, d), (66, a) und (67, a)

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t &= AT\frac{\partial p}{\partial t} - Ap \\ \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_t &= A\frac{\partial p}{d t} \\ \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v &= T\frac{\partial S}{\partial t} = c_v \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (71,\mathrm{a})$$

Aus

$$F = U - TS \quad \ldots\ldots\ldots \quad (71,\mathrm{b})$$

folgt

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T\frac{\partial S}{\partial t} - S \quad \ldots\ldots \quad (71,\mathrm{c})$$

$$\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T\frac{\partial S}{\partial v} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (71,\mathrm{d})$$

Die Formeln (71, a) und (71, b) ergeben hieraus leicht:

$$\left.\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial t} \\ U &= F - T\frac{\partial F}{\partial t} \\ p &= -\frac{1}{A}\frac{\partial F}{\partial v} \\ c_v &= -T\frac{\partial^2 F}{\partial t^2} \\ a &= AT\frac{\partial p}{\partial t} = -T\frac{\partial^2 F}{\partial v\,\partial t} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (72)$$

Es ist nicht schwer, fortzufahren und die Gröfsen c_p, α, β, γ u. s. w. durch F auszudrücken.

II. Unabhängig Veränderliche p und t. Wir benutzen hierbei die Formeln (61, e), (66, b) und (67, b)

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t &= -A T \frac{\partial v}{\partial t} - A p \frac{\partial v}{\partial p} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_t &= -A \frac{\partial v}{\partial t} \\ c_p - A p \frac{\partial v}{\partial t} &= \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_p - A p \frac{\partial v}{\partial t} \end{aligned}\right\} \quad . \quad (73, a)$$

Aus

$$\Phi = U - TS + Apv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (73, b)$$

ergiebt sich

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t} - T \frac{\partial S}{\partial t} - S + A p \frac{\partial v}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad (73, c)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T \frac{\partial S}{\partial p} + A v + A p \frac{\partial v}{\partial p} \quad . \quad . \quad (73, d)$$

Die Formeln (73. a) und (73, b) ergeben hieraus leicht

$$\left.\begin{aligned} S &= -\frac{\partial \Phi}{\partial t} \\ U &= \Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial t} - p \frac{\partial \Phi}{\partial p} \\ v &= \frac{1}{A} \frac{\partial \Phi}{\partial p} \\ c_p &= -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (74)$$

Auch hier kann man fortfahren, noch andere physikalische Gröfsen durch Φ auszudrücken.

Für ein System von Körpern, deren Massen m_i sind, haben wir

$$\left.\begin{aligned} F &= \Sigma m_i F_i \\ \Phi &= \Sigma m_i \Phi_i \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (74, a)$$

wo F_i und Φ_i sich auf die Masseneinheiten beziehen. Diese Gleichungen ergeben sich unmittelbar aus den analogen Ausdrücken für die Energie U und die Entropie S des Systems und aus den Formeln, welche die Gröfsen F und Φ bestimmen.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Eigenschaften der freien Energie $F = U - TS$ über, wobei sich auch die Bezeichnung selbst erklären wird. Helmholtz zerlegt die gesamte Energie U des Systems in zwei Teile, indem er $U = F + G$ setzt und G als gebundene Energie bezeichnet. Wir halten es für nötig, schon jetzt zu bemerken,

dafs beide Bezeichnungen nur für isothermische Prozesse einen Sinn haben, d. h. dann, wenn sich die Temperatur des Systems nicht ändert. Offenbar ist $G = TS$ und ferner:

$$\left.\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ dG &= TdS + SdT \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (75)$$

Bezeichnen wir, wie früher (S. 468), die äufsere Arbeit, die von dem System geleistet wird, mit L; das negative L, d. h. die Arbeit äufserer Kräfte, die am System geleistet wird, werden wir besser mit einem besonderen Buchstaben R bezeichnen. Aufser der Formel $dQ = dU + dL$ schreiben wir noch die Formel $dQ = dU - dR$. Die fundamentale Ungleichheit $dQ \leqslant TdS$ ergiebt

$$\left.\begin{aligned} dU - TdS &\leqslant dR \\ dU - TdS &\leqslant dL \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (76)$$

Aus (75) erhalten wir nun:

$$\left.\begin{aligned} dF &\leqslant -dL - SdT \\ dF &\leqslant dR - SdT \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (77,a)$$

$$dG \geqslant dQ + SdT \quad \ldots \quad (77,b)$$

Für isothermische Prozesse wird:

$$dF \leqslant dR \quad \ldots \quad (78,a)$$

$$-dF \geqslant dL \quad \ldots \quad (78,b)$$

$$dG \geqslant dQ \quad \ldots \quad (78,c)$$

Das Gleichheitszeichen bezieht sich in allen Formeln auf den Fall umkehrbarer Prozesse. Angenommen, es seien F_1 und G_1 die Anfangswerte, F_2 und G_2 die neuen Werte der Gröfsen F und G. Aus (78, a) und (78, b) ergiebt sich:

$$F_2 - F_1 \leqslant R \quad \ldots \quad (78,d)$$

$$F_1 - F_2 \geqslant L \quad \ldots \quad (78,e)$$

$$G_2 - G_1 \geqslant Q \quad \ldots \quad (78,f)$$

Diese Formeln zeigen, dafs bei **isothermischen** Änderungen des Systems:

1. Die gesamte, von einem System geleistete äufsere Arbeit L erfolgt ausschliefslich auf Kosten des Vorrats freier Energie. Diese Arbeit ist am gröfsten, wenn die Änderung des Systems (der Übergang von F_1 nach F_2) einen umkehrbaren Prozefs darstellt.

2. Die Arbeit R äufserer Kräfte nur bei einem umkehrbaren Prozefs vollständig zur Vergröfserung des Vorrats freier Energie verbraucht wird: sie erreicht also bei einem umkehrbaren Prozefs ihr Minimum.

3. Die gesamte zuströmende Wärme zur Vergröfserung des Vorrats gebundener Energie verbraucht wird.

Die Formeln (77, a) und (77, b) ergeben:

4. Bei jeder Temperaturzunahme wird ein Teil $S dT$ der freien Energie gebunden. Auf diese Weise hat die Entropie S gewissermafsen den Charakter einer Wärmekapazität der gebundenen Energie.

Die ersten drei Lehrsätze erklären die von Helmholtz eingeführte Terminologie; wir bemerken aber nochmals, dafs diese Terminologie nur für isothermische Änderungen gilt. Bei adiabatischen Änderungen ($dQ = 0$) wird die Arbeit dL teils auf Kosten der freien Energie F, teils auf Kosten der gebundenen Energie G geleistet, da bei der Abkühlung, welche diese Änderung begleitet, die Wärmemenge $S dT$ aus G in F übergeht.

Da alle äufsere Arbeit bei isothermischen Prozessen auf Kosten der freien Energie F ausgeführt wird, so sehen wir, dafs F die maximale Arbeit repräsentiert, die bei isothermen Prozessen geleistet wird, wenn diese Prozesse in umkehrbarer Weise verlaufen. Die aus (72) folgende Formel

$$F = U + T \frac{\partial F}{\partial t} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (78, g)$$

giebt uns in einfachster Form den Zusammenhang zwischen einem Energievorrat U und der maximalen Arbeit, welche auf Kosten dieses Vorrats bei isothermen Prozessen gewonnen werden kann.

§ 20. System, dessen Zustand durch viele Veränderliche bestimmt wird; Gleichgewichtsbedingungen des Systems. Eines der Hauptresultate der Arbeiten von Gibbs, Helmholtz, Duhem und Planck, welches am meisten für die neue Ära der Geschichte der Thermodynamik charakteristisch ist, besteht in der Anwendung der Methoden dieser Wissenschaft auf komplizierte Systeme, deren Zustand durch viele Veränderliche und nicht blofs z. B. durch zwei von den drei Veränderlichen p, v und t bestimmt wird. Wir beschränken uns auf zwei Beispiele. Angenommen, es werde eine bestimmte Gewichtsmenge JH in den dampfförmigen Zustand umgewandelt, wobei Dissociation erfolgt, d. h. ein Teil der Moleküle JH nach der Gleichung $2\,JH = J_2 + H_2$ zerfällt. Die Anzahl μ der zerfallenen Moleküle ist eine veränderliche Gröfse, welche für den gegebenen Zustand der Substanz charakteristisch ist. Ein anderes Beispiel bietet ein System, welches aus ungelöstem Salz in einer gesättigten Lösung desselben Salzes und aus dem Dampf des Lösungsmittels über der Lösung besteht. Die Mengen des ungelösten Salzes und des Dampfes sind Veränderliche, welche gleichfalls für das betrachtete System charakteristisch sind. Für ein solches System sind Änderungen dieser Veränderlichen bei

gegebenen v und t oder p und t denkbar. Es fragt sich, welche Arten von Änderungen in der That möglich sind und welchen Bedingungen diese Veränderlichen genügen müssen, damit sich das System im stabilen inneren Gleichgewicht befinde. Wir wollen zuerst die erste Frage hinsichtlich der möglichen Änderungen besprechen.

I. Fall. Gegeben sind t und v, d. h. die Änderungen können nur isothermisch und ohne Änderung des Volumens (isochorisch) erfolgen. Wir haben die allgemeine Formel (76)

$$dQ - TdS \leqq dR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

Wenn $v = Const$ ist, so ist $dR = 0$; $T = Const$ ergiebt

$$d(U - TS) = 0,$$

d. h.

$$dF \leqq 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (80, a)$$

Wenn t und v gegeben sind, können in dem System nur solche Veränderungen stattfinden, bei welchen die freie Energie F entweder unverändert bleibt oder abnimmt. Eine Zunahme der freien Energie ist unmöglich.

II. Fall. Gegeben sind t und p, d. h. die Änderungen des Systems können nur isothermisch und bei konstantem Drucke (isopiestisch oder isopyknisch) erfolgen. In Formel (79) ist $dR = -Apdv$ zu setzen; bei konstantem p und t erhalten wir

$$d(U - TS + Apv) \leqq 0,$$

d. h.

$$d\Phi \leqq 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (80, b)$$

Wenn t und p gegeben sind, können in dem System nur solche Veränderungen stattfinden, bei welchen das thermodynamische Potential Φ entweder unverändert bleibt oder abnimmt. Eine Zunahme dieser Gröfse ist unmöglich.

Wir gehen nun zu der fundamentalen Frage hinsichtlich der Bedingungen für das Gleichgewicht des Systems über.

Wir haben bereits auf S. 444 den Begriff des Gleichgewichtes eines Systems eingeführt. Sind in einem System bei gegebenen Bedingungen, z. B. bei gegebenen v und t oder p und t, verschiedene Prozesse denkbar, so handelt es sich darum, für jeden dieser Prozesse die entsprechende Gleichgewichtsbedingung aufzustellen, die also erfüllt sein mufs, damit der betreffende Prozefs nicht stattfinde.

Auf S. 449 sahen wir, dafs ein beliebiger Prozefs in einem System nur dann umkehrbar ist, wenn sich das System während dieses Prozesses unendlich wenig vom Gleichgewichtszustande (in Bezug auf diesen Prozefs) entfernt. Gleichgewicht ist also die Bedingung für die Umkehrbarkeit. Wir folgern, dafs auch umgekehrt: die Umkehrbarkeit der möglichen Prozesse die Bedingung für das Gleich-

gewicht ist. Und in der That, welchen Fall des Gleichgewichtes eines Systems wir uns auch immer vorstellen mögen, im Falle einer unendlich kleinen Störung dieses Gleichgewichtes sind unendlich kleine Prozesse sowohl nach der einen als auch nach der anderen Seite möglich. Ist z. B. die Zahl der zerfallenen Moleküle J H kleiner als diejenige Zahl, bei welcher sich das System im Gleichgewicht befindet, so kann diese wohl zunehmen, aber nicht abnehmen; tritt jedoch der Gleichgewichtszustand ein, so kann man diese Zahl sowohl vergröfsern als auch verkleinern, indem man den Zustand des Systems unendlich wenig ändert. Die Bedingung für die Umkehrbarkeit wird in den vorhergehenden Formeln durch die Gleichheitszeichen bestimmt. Wenden wir das Gesagte auf die beiden Fälle an, auf welche sich die Formeln (80, a) und (80, b) beziehen, so erhalten wir die wichtigen Sätze:

I. Wenn t und v gegeben sind, so befindet sich das System in Bezug auf einen denkbaren Prozefs im Gleichgewichtszustande, wenn für einen unendlich kleinen Prozefs dieser Art die Bedingung:

$$dF = 0 \quad \text{. . . . .} \quad (81, a)$$

erfüllt ist.

II. Wenn t und p gegeben sind, so befindet sich das System in Bezug auf einen denkbaren Prozefs im Gleichgewichtszustande, wenn für einen unendlich kleinen Prozefs dieser Art die Bedingung:

$$d\Phi = 0 \quad \text{. . . . .} \quad (81, b)$$

erfüllt ist.

Hier beziehen sich dF und $d\Phi$ auf solche Änderungen des Systems, welche unter den gegebenen Bedingungen (t und v oder t und p sind konstant) denkbar sind und mit den inneren Bedingungen, d. h. mit den Beziehungen übereinstimmen, welche zwischen den anderen Veränderlichen existieren. So sind z. B. die Änderungen der Mengen J H, J_2 und H_2 an die Bedingung gebunden, dafs die Summe der Massen konstant bleiben und dafs die Anzahl der Moleküle J_2 der Anzahl der Moleküle H_2 gleich sein mufs. Im anderen obenangeführten Beispiel mufs die Masse des ungelösten und die des gelösten Salzes konstant bleiben; das gleiche gilt von der Masse des Lösungsmittels und der Masse des Dampfes.

Die Formeln (81, a) und (81, b) kann man auch auf anderem Wege erhalten. Das System wird sich offenbar im stabilen Gleichgewicht befinden, wenn alle denkbaren Änderungen unmöglich sind, d. h. $dF > 0$ oder $d\Phi > 0$ ergeben. Hieraus folgt, dafs sich das System im Gleichgewicht befindet, wenn F oder Φ ihr Minimum erreichen, was auch durch die Formeln (81, a) und (81, b) ausgedrückt wird. Hieraus erhellt, dafs $dF = 0$ oder $d\Phi = 0$ eine für das Gleichgewicht genügende Bedingung ist; es ist jedoch

nicht ersichtlich, dafs diese eine notwendige Bedingung wäre. Und in der That werden Fälle des Gleichgewichts beobachtet, in denen F oder Φ keine Minima sind; doch sind dies Fälle des labilen Gleichgewichts, welches leicht in der Richtung der abnehmenden F oder Φ gestört wird.

Wir haben mehrmals erwähnt, dafs unter allen Forschern wohl Gibbs am weitesten vorgedrungen ist in der Verallgemeinerung der thermodynamischen Grundsätze und in der Erweiterung des Gebietes, für welches diese Grundsätze angewandt werden können. Indem wir das Studium der Arbeiten von Gibbs allen denen empfehlen, die sich mit der modernen Thermodynamik genauer bekannt machen wollen, müssen wir uns hier mit wenigen Worten begnügen.

Gibbs stellt an die Spitze seiner Betrachtungen zwei Sätze, die sich auf ein „isoliertes" System beziehen, d. h. nach seiner Terminologie auf ein solches, welches mit der übrigen Welt in keinen anderen Energieaustausch als den Wärmeaustausch treten kann. Die beiden Sätze lauten:

1. Zum Gleichgewicht eines isolierten Systems ist es notwendig und hinreichend, dafs für alle möglichen Änderungen des Systems, bei welchen seine Energie unverändert bleibt, die Änderung der Entropie Null oder negativ ist.

$$(\delta S)_U \leqq 0 \quad \quad (82)$$

2. Zum Gleichgewicht eines isolierten Systems ist es notwendig und hinreichend, dafs für alle möglichen Änderungen des Systems, bei welchen seine Entropie unverändert bleibt, die Änderung der Energie Null oder positiv ist.

$$(\delta U)_S \geqq 0 \quad \quad (83)$$

Der erste Satz bezieht sich offenbar auf ein völlig abgeschlossenes System. Es läfst sich leicht zeigen, dafs beide Sätze gleichwertig sind.

Die Gleichgewichtsbedingung eines Systems entwickelt nun Gibbs auf folgende Weise. Die einzelnen mechanisch voneinander trennbaren Teile eines Systems werden Phasen genannt. (Genaueres im letzten Kapitel.) Jede Phase kann aus verschiedenen Stoffen bestehen, und es kann ein und derselbe Stoff in mehreren Phasen vorhanden sein. Es seien nun m_1', m_1'', m_1''' ... die Stoffmengen in der ersten Phase, m_2', m_2'', m_2''' ... in der zweiten Phase, allgemein m_i', m_i'', m_i''' ... die Stoffmengen in der i-ten Phase, wobei die gleichen oberen Zeichen sich auf den gleichen Stoff beziehen sollen. Zu den im System denkbaren Änderungen gehört nun der Übergang eines Stoffes aus einer Phase in die andere (Schmelzen, Erstarren, Verdampfung, Lösung, Dissociation u. s. w.). Es sei nun dU die Energieänderung des Systems bei einer unendlich kleinen Änderung des Zustandes.

Gibbs setzt

$$dU = TdS - Apdv + \Sigma \pi_i' dm_i' + \Sigma \pi_i'' dm_i'' + \cdots \quad . \quad (84)$$

Jedes Summenzeichen entspricht offenbar einer Phase. Die auf die Masseneinheit der betreffenden Stoffe bezogenen Funktionen π_i', π_i'' ... nennt Gibbs die Potentiale dieser Stoffe; Helm nennt sie Intensitäten; am gebräuchlichsten ist jetzt wohl der Ausdruck „chemische Potentiale“. Aus

$$\Phi = U - TS + Apv$$

folgt

$$d\Phi = dU - TdS + Apdv - SdT + Avdp;$$

(84) giebt also

$$d\Phi = -SdT + Avdp + \Sigma \pi_i' dm_i' + \Sigma \pi_i'' dm_i'' + \cdots$$

Soll nun bei gegebener Temperatur ($dT = 0$) und gegebenem Druck ($dp = 0$) das System im Gleichgewicht sein, d. h. sollen keine Stoffübergänge zwischen den Phasen stattfinden, so haben wir auf Grund der Gleichung (81, b):

$$\Sigma \pi_i' dm_i' + \Sigma \pi_i'' dm_i'' + \cdots = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

Hierzu kommen die Gleichungen:

$$\left.\begin{array}{l} dm_1' + dm_1'' + dm_1''' + \cdots = 0 \\ dm_2' + dm_2'' + dm_2''' + \cdots = 0 \\ \text{u. s. w.} \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (86)$$

welche ausdrücken, dafs die Gesamtmenge jedes Stoffes bei den Übergängen unverändert bleiben mufs. Da man die in (86) vorkommenden Gröfsen im übrigen ganz beliebig wählen kann, also z. B. für alle Stoffe, aufser einem, die Änderungen gleich Null setzen kann, so folgt aus (85) und (86) sofort

$$\begin{array}{l} \pi_1' = \pi_1'' = \pi_1''' = \ldots \\ \pi_2' = \pi_2'' = \pi_2''' = \ldots \\ \text{u. s. w.} \end{array}$$

Die chemischen Potentiale müssen für jeden Stoff in allen Phasen des Systems den gleichen Wert besitzen. Wir müssen uns mit diesen Andeutungen begnügen und wollen nur noch auf die äufserst interessanten Untersuchungen von Gibbs über thermodynamische Oberflächen hinweisen.

§ 21. **Schlufs.** Wir haben in diesem Kapitel versucht, die Grundzüge der Thermodynamik darzulegen, den Leser mit den wichtigsten in dieser Wissenschaft vorkommenden Gröfsen vertraut zu machen und auf die zwischen ihnen vorhandenen Beziehungen hinzuweisen. Wir haben selbstverständlich den theoretischen Teil der Thermodynamik bei weitem nicht erschöpft und unter anderen die wichtige Frage bezüglich der mechanischen Bedeutung des zweiten

Hauptsatzes gar nicht berührt. Wir wollen zum Schlufs noch einige Worte über diese Frage sagen, auf deren Litteratur weiter unten ausführlich hingewiesen wird.

Wir nehmen an, dafs die Wärme ihrem Wesen nach eine besondere Art von vielleicht sehr komplizierten mechanischen Bewegungen der Moleküle ist. Hieraus entspringt unwillkürlich der Gedanke von der Möglichkeit, den zweiten Hauptsatz auf Grundlage der Prinzipien und Formeln der theoretischen Mechanik zu entwickeln. Mit dieser Frage befafsten sich zuerst Boltzmann (1866 und 1877), Clausius (1870) und Szily (1872), und sodann Losschmidt, Recknagel, W. A. Michelson (in Moskau), Oppenheim, J. J. Müller, Ledieu, Einstein (1902) u. a. Helmholtz gab eine Theorie, welche auf ganz neuen, später von Hertz in seinem System der Mechanik weiter entwickelten Prinzipien begründet war.

Die erste Herleitung von Boltzmann erinnert an die Entwicklung des Prinzips der kleinsten Wirkung in der Mechanik. Die Arbeit von Szily unterscheidet sich wenig von der Arbeit von Boltzmann; Szily wendet das Hamiltonsche Prinzip auf die Wärmebewegungen an und gelangt zu dem Resultat, dafs der zweite Hauptsatz der Thermodynamik dieselbe Bedeutung hat wie das Hamiltonsche Prinzip in der analytischen Mechanik.

Einen allgemeineren Weg schlug Clausius ein, welcher von der Voraussetzung ausging, dafs die ganze mechanische Arbeit, welche auf Kosten der Wärme bei einer unendlich kleinen umkehrbaren Zustandsänderung des Körpers geleistet wird, der absoluten Temperatur T proportional ist. Wir sahen, dafs $dQ = dW + dP + dL$ ist, wo dP und dL auf die Leistung von innerer und äufserer Arbeit verwandt werden und wo $dW + dP = dU$ ist. Clausius führt noch eine Gröfse Z ein, welche er Disgregation nennt, und welche den Grad der Auflockerung der Substanz angiebt; die auf die Vergröfserung der Disgregation um dZ aufgewandte Arbeit nimmt er proportional T an, d. h. er schreibt:

$$dP + dL = AkTdZ \quad \ldots\ldots \quad (87)$$

wo k ein Proportionalitätsfaktor ist.

Ferner führt Clausius noch eine Gröfse ein, die er als Virial bezeichnet. Nehmen wir an, es sei eine sehr grofse Anzahl sich bewegender Moleküle vorhanden, deren Koordinaten x_n, y_n, z_n, deren Geschwindigkeiten v_n, deren Massen m_n sind, und dafs die Komponenten der auf sie wirkenden Kräfte X_n, Y_n, Z_n seien. In diesem Falle ist die lebendige Kraft gleich:

$$\frac{1}{2}\sum_n m_n v_n^2.$$

Nehmen wir an, dafs die Bewegung eine stationäre ist, d. h., dafs jedes Molekül sich nicht allzuweit von einer gewissen Mittellage entfernt, dafs seine Geschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen bleibt, und dafs die aufeinander folgenden Wegstrecken sich unendlich wenig voneinander unterscheiden. Clausius bezeichnet in diesem Falle als Virial den mittleren Wert des Ausdrucks:

$$-\frac{1}{2}\sum_n (X_n x_n + Y_n y_n + Z_n z_n)$$

für einen gegebenen Zeitraum und beweist, dafs bei der stationären Bewegung des Systems die mittlere lebendige Kraft des Systems für einen gegebenen Zeitraum dem Virial des Systems gleich ist. Indem er ferner die mittlere lebendige Kraft als Mafs der absoluten Temperatur annimmt, beweist Clausius, dafs

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta \left[c \sum_n lg(T^2 i^2)\right] \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (88)$$

ist, wo i die Zeitdauer einer der periodischen Bewegungen, c ein Proportionalitätsfaktor ist. Die Formel (88) zeigt, dafs der links stehende Ausdruck ein vollständiges Differential ist; hierin besteht der analytische Ausdruck für den zweiten Hauptsatz.

In einer späteren Arbeit (1877) benutzte Boltzmann jene Methode der Untersuchung, die wir bereits S. 453 als die statistische bezeichnet haben. Wir sahen, dafs die durch den zweiten Hauptsatz ausgedrückte Tendenz in den Naturerscheinungen als ein Bestreben aufgefafst werden kann, von weniger wahrscheinlichen Zuständen (Konfigurationen) zu mehr wahrscheinlichen überzugehen. Boltzmann hat nun gezeigt, dafs auch der Begriff der Entropie auf Grund dieser Betrachtungsweise sich konstruieren läfst. Es zeigt sich nämlich, dafs der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Zustandes bis auf eine Konstante identisch ist mit der Entropie.

Helmholtz wandte auf die Wärmebewegungen seine Theorie der cyklischen Bewegungen an und entwickelte zwei Formeln, welche als Ausdrücke für den ersten und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik betrachtet werden können.

Eine interessante Verallgemeinerung der Formeln der Thermodynamik findet sich in einer umfangreichen Abhandlung von A. v. Oettingen, der diese Formeln in ein einheitliches System gebracht hat.

Litteratur.

Eine vollständige Litteraturübersicht der Thermodynamik bis zur ersten Hälfte des Jahres 1889 findet man im Werke von:

A. Tuckermann: Index of the Literature of Thermodynamics. Washington 1890. (Smithsonian miscellaneous collections. Vol. 34, art. II.) Im ersten Teile dieses Werkes sind die Abhandlungen dem Inhalte nach in 58 Abteilungen und in jeder Abteilung in chronologischer Reihenfolge geordnet; im zweiten Teile sind die Abhandlungen nach den Autoren in alphabetischer Reihenfolge gegeben. Im ganzen sind über 1700 Abhandlungen angeführt.

Eine ausführliche Litteraturübersicht bis zum Jahre 1870 findet man auch im Werke von:

M. Verdet: Théorie mécanique de la chaleur. Paris 1868—1872. (Oeuvres, T. VII et VIII.) T. II, p. 267—338.

Lehrbücher der Thermodynamik.

Okatow: Thermodynamik. St. Petersburg 1871 (russ.).
Silow: Elementarkursus der mechanischen Wärmetheorie. Moskau 1882 (russ.).
Hirn: Théorie mécanique de la chaleur. Paris 1875—1876.
Verdet: Théorie mécanique de la chaleur. Paris 1868—1872.
Moutier: Eléments de thermodynamique. Paris 1872.
Briot: Théorie mécanique de la chaleur. Paris 1869.
Saint-Robert: Principes de thermodynamique. Paris 1870.
Bertrand: Thermodynamique. Paris 1887.
Lippmann: Cours de thermodynamique. Paris 1889.
Poincaré: Thermodynamique. Paris 1892.
Blondlot: Introduction à la thermodynamique. Paris 1888.
Zeuner: Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Freiburg 1860; 2. Aufl. Leipzig 1866 und 1877.
Zeuner: Technische Thermodynamik. Leipzig 1887, 2 Teile (technische Anwendungen in erster Linie).
Clausius: Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1864.
Clausius: Die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1876—1879.
Röntgen: Die Grundlehren der mechanischen Wärmetheorie. Leipzig 1871.
Rühlmann: Handbuch der mechanischen Wärmetheorie. Braunschweig 1876—1885.
Krebs: Einleitung in die mechanische Wärmetheorie. Leipzig 1874.
Carl Neumann: Mechanische Theorie der Wärme. Leipzig 1875.
Planck: Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig 1897.
Tait: Sketch of thermodynamics. Edinburgh 1870 and 1877.
Maxwell: Theory of heat. London 1871.
Mac Culloch: Mechanical theory of heat. New York 1876.
Baynes: Lessons on thermodynamics. Oxford 1878.
Buckingham: Outlines of the Theory of Thermodynamics. New York 1900.
Parker: Elementary Thermodynamics. Cambridge 1892.
Weinstein: Thermodynamik und Kinetik der Körper. Braunschweig 1901 bis 1903.
Voigt: Thermodynamik, Bd. I. Leipzig 1903; Bd. II, 1904.
Perrin: Traité de chimie physique, I Les principes. Paris 1903.
Duhem: Thermodynamique et chimie. Paris 1902.

Helmholtz: Vorlesungen, Bd. VI, Theorie der Wärme, S. 169—338. Leipzig 1903.
Helm: Die Energetik. Leipzig 1898.

Zu § 1.

Sadi Carnot: Réflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824; neue Auflage, Paris 1878, enthält Notizen, die erst nach dem Tode Carnots gefunden wurden.
Robert Mayer: Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur. Lieb. Ann. **42**, 1, 1842; Gesam. Abhandl. Stuttgart 1892.
Joule: Proc. R. Soc. **4**, 280, 1837—1843 (abstracts); **5**, 517, 1843—1850; Phil. Mag. (3) **25**, 1, 1844; **26**, 369, 1845; **27**, 205, 1845; **28**, 205, 1846; **31**, 173, 1847; **35**, 335, 1849; (4) **2**, 263, 347, 435, 1851. Eine Sammlung seiner Abhandlungen erschien in deutscher Übersetzung von J. Sprengel unter dem Titel „Das mechanische Wärmeäquivalent". Braunschweig 1872.
Helmholtz: Über die Erhaltung der Kraft. Berlin 1847 und Leipzig 1862.
Clausius: Pogg. Ann. **81**, 168, 1850; **83**, 118, 1851; **93**, 481, 1854; **100**, 353, 1857; **105**, 239, 1858 u. a. Gesammelt in den Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie. Braunschweig 1864.
W. Thomson (Lord Kelvin): Edinb. Trans. **20**, 261, 289, 1851; Phil. Mag. (4) **4**, 8, 105, 160, 304, 1852 u. a.
Gibbs: Trans. Connecticut Acad. **2**, 309, 382, 1873; **3**, 108, 343, 1875—1878; Sill. J. **16**, 441, 1878; in deutscher Übersetzung von Ostwald unter dem Titel „Thermodynamische Studien". Leipzig 1892. Übersetzungen: Le Chatelier: Equilibre des systèmes chimiques. Paris 1899; Roy: Diagrammes et surfaces thermodynamiques. Paris 1903. Scientia, phys.-math. Nr. 22.
Helmholtz: Berl. Ber. 1882, S. 23, 825; 1883, S. 647; Ges. Abhandl. **2**, 958, 979; **3**, 92.

Zu § 2.

Rumford: An Inquiry concerning the Weight of Heat. Phil. Trans. 1799; Complete Works **2**, 2.
Bacon: De interpretatione naturae. Francofurti 1665; s. Fischer: Geschichte der Physik **1**, 213.
Boyle s. Fischer: Geschichte der Physik **2**, 159.
Newton: Optice. Lib. III, quaest. XVIII, p. 280. Lausanne et Genev. 1740; s. Fischer: l. c. **3**, 215.
Black: Lectures on the Elements of Chemistry **1**, 33.
Lavoisier et Laplace: Mémoire sur la chaleur. Mém. de l'Acad. 1780.
Humphry Davy: Contributions to physical and medical knowledge, collected by Beddoes. Bristol 1799; Complete Works **2**, 11; Elements of chemical Philosophy, p. 94; s. Fischer: l. c. **7**, 588.
Rumford: Phil. Trans. 1789, p. 286.
Th. Young: Lectures on natural philosophy. London 1807.
Ampère: Ann. chim. et phys. **58**, 432, 1821.
R. Mayer: Lieb. Ann. **42**, 1, 1842.
Mohr: Lieb. Ann. **24**, 1, 1837; Phil. Mag. (5) **2**, 110, 1876; Allgemeine Theorie der Bewegung u. s. w. Braunschweig 1868, S. 34 u. 84.
Séguin: Etudes sur l'influence des chemins de fer. Paris 1839; s. Cosmos **26**, 296, 1864.

Colding: Vidensk. selsk. skrift. Kjobenhavn **2**, 121, 167, 1851; Phil. Mag. (4) **27**, 56, 1864.
Redtenbacher: Dynamidensystem. Mannheim 1857.

Zu § 3.

R. Mayer: s. § 1.
Rowland: Proc. Amer. Acad. **15** (New Series **7**), 75, 1879—1880.
Perot: Compt. rend. **102**, 1369, 1886; J. de phys. (2) **7**, 129, 1888; Ann. chim. et phys. (6) **13**, 145, 1888.
Joule (Reibungsmethode): Phil. Mag. (3) **31**, 173, 1847; Phil. Trans. 1850, p. 61, 87; Proc. R. Soc. **27**, 38, 1878; Phil. Trans. 1878, p. 365.
Rowland (Reibungsmethode): s. oben.
Day: Phil. Mag. (5) **44**, 169, 1897; **46**, 1, 1898.
Favre: Compt. rend. **46**, 337, 1858.
Miculescu: J. de phys. (3) **1**, 104, 1892; Compt. rend. **112**, 1308, 1891; Phys. Revue **1**, 624, 1892.
Puluj: Pogg. Ann. **157**, 437, 649, 1876.
Sahulka: W. A. **41**, 748, 1890.
Grimsehl: Phys. Zeitschr. **4**, 568, 1904.
Hirn: Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur 1858, p. 20.
Joule (Kompression der Gase): Phil. Mag. (3) **26**, 369, 1845.
Joule (Methode der Kapillarröhren): Phil. Mag. (3) **23**, 38, 1843.
Joule (Methode der elektrodynamischen Induktion): Phil. Mag. (3) **23**, 263, 343, 435, 1843.
Violle: Ann. chim. et phys. (4) **22**, 64, 1870.
D'Arsonval: Lumière électrique, März 1891.
L. Weber: Verh. der Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte in Lübeck **2**, 38, 1895.
Baille et Fery: Compt. rend. **126**, 1494, 1898.
Quintus Icilius: Pogg. Ann. **101**, 69, 1857.
Joule (Methode der Erwärmung durch den Strom): Rep. Comm. El. Unit. London 1873, p. 175.
H. F. Weber: Phil. Mag. (5) **30**, 1878; Vierteljahrsschr. naturf. Ges. Zürich **22**, 292, 1877.
Dieterici: W. A. **33**, 409, 1888.
Jahn: W. A. **25**, 62, 1885; **37**, 408, 1889.
Griffiths: Phil. Trans. **184** A, 361, 1893; Proc. Roy. Soc. **53**, 6, 1893; **55**, 23, 1894.
Schuster and Gannon: Phil. Trans. **186** A, 415, 1895; Proc. R. Soc. **57**, 25, 1895.
Favre et Silbermann: Ann. chim. et phys. (3) **37**, 1851.
Edlund: Pogg. Ann. **114**, 13, 1861; **126**, 539, 572, 1865; Ann. chim. et phys. (4) **8**, 257, 1866.

Weitere Litteratur.

Bartoli: Mem. Ac. Lincei (3) **8**, 67, 1880; Nuovo Cim. (3) **8**, 5, 1880.
Haga: W. A. **15**, 1, 1882.
Webster: Proc. Amer. Acad. (New series) **12**, 490, 1884—1885; Phil. Mag. (5) **20**, 217, 1885.

Zu § 5.

Clapeyron: J. de l'École polytechn. **18**, 170, 1834; Pogg. Ann. **59**, 446, 1843.

Zu § 6.

Kirchhoff: Pogg. Ann. **103**, 179, 1858.
W. Thomson (Lord Kelvin): Phil. Mag. (4) **9**, 36, 523, 1855.
Clausius: Abhandlungen (s. § 1) **1**, 281.

Zu § 11.

Le Chatelier: Compt. rend. **99**, 786, 1884.
Braun: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 259, 1887; W. A. **33**, 337, 1888.

Zu § 13 und 14.

Carnot: s. § 1.
Clapeyron: s. § 5.
Clausius, W. Thomson: s. § 1.
Hirn: Cosmos **22**, 283, 413, 734, 1863; Théorie mécanique de la chaleur, 1. Ausgabe, S. 507.
Decher: Dinglers polytechn. Journ. **148**, 1, 81, 161, 241, 1858.
Rankine: Phil. Mag. (4) **4**, 358, 1852.
Holtzmann: Pogg. Ann. **82**, 445; **83**, 118, 1851.
Eddy: Sc. Proc. of the Ohio Mech. Inst. 1882, p. 105; Beibl. **7**, 251, 1883; W. A. **22**, 31, 1884.
Bartoli: N. Cim. (3) **15**, 193, 1894.
Tolver Preston: Phil. Mag. (5) **6**, 400, 1878.
Burton: Phil. Mag. (5) **28**, 185, 1889.
Wand: Carls Repert. **4**, 281, 369, 1868.
Carvallo: Journ. de phys. 1899, p. 161.
Planck: Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. München 1879, S. 52.
Pfaundler: Wien. Ber. 1888 (Rede, gehalten am 30. Mai).
Wald: Die Energie und ihre Entwertung. Leipzig 1889.
Ostwald: Die Energie und ihre Wandlungen. Leipzig 1888.
Gibbs: Elementary Principles in statistical Mechanics. New York und London 1902.
Schiller: Journ. d. russ. phys. Ges. **30**, 31, 1898; Beibl. **22**, 758, 1898.
Ostwald: Lehrb. d. allgem. Chemie **2**, 37, 1892; Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. **45**, 600, 1893.
C. Neumann: Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. **44**, 184, 1892.
Boltzmann: W. A. **57**, 45, 1896.
Förster: Zeitschr. f. Math. u. Physik **49**, 48, 1903.
Januschke: Erhaltung der Energie, S. 12 u. 105. Leipzig 1897.
Dressel: Lehrbuch der Physik, S. 253. Freiburg i. Br. 1900.
Gyözö: D. A. **10**, 419, 1903; **13**, 840, 1904.
Helm: Die Lehre von der Energie, S. 62, 1879; Die Energetik, S. 253—321, 1898; Verh. d. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1895, II, S. 29 (Lübeck); W. A. **55**, 1—XVIII, 1895.
Ostwald: Lehrb. d. allgem. Chemie **2**, I, S. 44, 1892; Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1891, 1892, 1894; Zeitschr. f. phys. Chem. **9** u. **10**; Vorlesung über Naturphilosophie, S. 256, 1902.
Boltzmann: W. A. **57**, 39, 1896.
Planck: W. A. **57**, 72, 1896.
Auerbach: Die Weltherrin und ihr Schatten, S. 33, 1902.
Helmholtz: Vorlesungen über theoretische Physik **6** (Theorie der Wärme), 259, 1903.

Mach: Die Prinzipien der Wärmelehre. Leipzig 1896.
Bryan: Boltzmann-Jubelband, S. 123, 1904.
Wesendonck: Phys. Zeitschr. **4**, 589, 1903.
Perrin: Traité de Chimie physique. Les Principes. Paris 1903.
Wronsky: Das Intensitätsgesetz. Frankfurt a. O. 1888.
Meyerhoffer: Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 544 (1891).
Popper: Elektrische Kraftübertragung. Wien 1884.
Ed. v. Hartmann: Die Weltanschauung der modernen Physik. Leipzig 1902.
W. Stern: Zeitschr. f. Philosophie u. philosoph. Kritik **121** u. **122**, 1903.
Boltzmann: Wien. Ber. 1886 (Rede, gehalten am 29. Mai).
Planck: W. A. **46**, 162, 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 647, 1891.
C. Neumann: Ber. Sächs. Ak. 1891, S. 75.
Parker: Phil. Mag. (5) **25**, 512, 1888.
Le Chatellier: Bull. soc. chim. **46**, 737, 1881.
Wald: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 408, 1887.

Zu § 15.

W. Thomson (Lord Kelvin): Edinb. Trans. **16**, 5, 541, 1849; Ann. chim. et phys. (3) **35**, 376, 1852.

Zu § 17.

Kirchhoff: Ges. Abhandl., S. 454; Pogg. Ann. **103**, 177, 1858.
Wiedeburg: W. A. **61**, 705; **62**, 652; **63**, 154, 1897; **64**, 519, 1898; **69**, 66, 1899; D. A. **1**, 758, 1900; **5**, 513, 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 28, 1898.
Duhem: Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 545; **23**, 193; **28**, 577; **33**, 641; **34**, 312; **35**, 680; **37**, 91.
Natanson: Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 193 (1896).

Zu § 19 und 20.

Massieu: Compt. rend. **69**, 858, 1057, 1869; J. de phys. (1) **6**, 216, 1877.
Helmholtz: Ges. Abhandl. **2**, 968, 1883; Berl. Ber. 1882, S. 23, 825; Ostwalds Klassiker, Nr. 124.
Duhem: Le potentiel thermodynamique. Paris 1886.
Gibbs: s. § 1.
Planck: Dissertation. München 1879; W. A. **19**, 358, 1883; **30**, 562, 1887; **31**, 189, 1887; **32**, 462, 1887; **46**, 162, 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 647, 1891; Thermodynamik. Leipzig 1897.
Umow: J. d. phys.-chem. Ges. **21**, 103, 1889; Bull. de la Soc. Imper. des Natural. de Moscou 1894, Nr. 1 u. 2.
Piltschikow: Materialien zur Frage der Anwendung des thermodynamischen Potentials. Odessa 1896.
Natanson: W. A. **42**, 178, 1891; Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 733, 1892.
Galitzyn: Iswestija d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. 1894, Nr. 4, S. 387.

Zu § 21.

Boltzmann: Wien. Ber. **53**, 195, 1866; **63**, 712, 1871; **76**, 373, 1877; **78**, 7, 1878; Pogg. Ann. **145**, 211, 1872; Journ. f. Mathem. **98**, 85, 1885.
Clausius: Pogg. Ann. **141**, 124, 1870; **142**, 433, 1871; **144**, 265, 1871; **146**, 585, 1872.
Szily: Pogg. Ann. **145**, 295, 1872; **149**, 74, 1873; Ergbd. **7**, 74, 1876; **160**, 435, 1877.
Loschmidt: Wien. Ber. **59**, II, 395, 1869.

W. Michelson: Einfachste Ableitung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik aus den Grundlagen der analytischen Mechanik. Moskau 1886; Sbornik für Mathematik 13.
Recknagel: Pogg. Ann., Ergbd., **6**, 275, 1874.
Oppenheim: W. A. **15**, 495, 1882.
J. J. Müller: Pogg. Ann. **152**, 105, 1874.
Ledieu: Compt. rend. **78**, 221, 309, 1874.
Einstein: D. A. **9**, 417, 1902; **11**, 170, 1903.
Bryan and Larmor: Brit. Assoc. Rep., Part 1, 1891, p. 85; Part 2, 1894, p. 64 (Übersicht).
Helmholtz: Berl. Ber. 1884, S. 159, 318, 758; Crelles Journ. **97**, 111, 317, 1884; Ges. Abhandl. III, S. 119, 205.
v. Oettingen: Mém. de l'Acad. des Sc. de St. Petersbourg (7) **32**, Nr. 17, 1885.

Neuntes Kapitel.

Anwendung der Thermodynamik auf Erscheinungen, die von uns bereits betrachtet wurden.

§ 1. **Ideale Gase.** Auf viele Fragen, welche wir in Bd. I und in den vorhergehenden Kapiteln dieses Bandes betrachtet haben, können die in Kapitel VIII entwickelten Formeln angewandt werden. Mit solchen Anwendungsarten wollen wir uns nun befassen; hierbei lassen wir die Frage bezüglich der Anwendung der Thermodynamik auf Erscheinungen, welche in Lösungen beobachtet werden, zunächst bei Seite: diese Frage werden wir im letzten Kapitel dieses Bandes besprechen. Wir wenden uns vor allem den idealen Gasen zu und schreiben einige der Formeln hin, welche im vorigen Kapitel entwickelt wurden. Wir hatten (58, e), S. 508:

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = A\,T\,\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1,\mathrm{a})$$

(59, e), S. 509:

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -A\,T\,\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1,\mathrm{b})$$

(61, d), S. 510:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = A\,T\,\frac{\partial p}{\partial t} - A p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1,\mathrm{c})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = c_v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1,\mathrm{d})$$

(61, e), S. 510:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = -AT\frac{\partial v}{\partial t} - Ap\frac{\partial v}{\partial p} \quad . \quad . \quad . \quad (1, e)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = c_p - Ap\frac{\partial v}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1, f)$$

Wir werden im folgenden mit **drei** Eigenschaften der idealen Gase zu thun haben, welche wir zunächst gesondert betrachten wollen, um dann auf die wichtige Frage hinsichtlich ihres Zusammenhanges einzugehen. Diese drei Eigenschaften sind folgende:

1. **Gesetz von Boyle-Mariotte**, welches lautet, dafs für eine gegebene Menge eines gegebenen Gases $pv = Const$ ist, wenn $t = Const$. Diese Formel ergiebt:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2, a)$$

2. **Gesetz von Gay-Lussac**, nach welchem alle Gase denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{273}$ besitzen, welcher vom Zustande des Gases unabhängig ist; somit ist $v = v_0 (1 + \alpha t)$, wo $\alpha = \frac{1}{273}$ ist. Diese Formel ergiebt:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0 = \frac{\alpha v}{1 + \alpha t} = \frac{v}{\frac{1}{\alpha} + t} = \frac{v}{T} \quad . \quad . \quad . \quad (2, b)$$

wo $T = t + \frac{1}{\alpha}$ die absolute Temperatur bedeutet. Ferner haben wir $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$; demgemäfs ist nach (1, b)

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2, c)$$

Die Wärmekapazität c_p ist unabhängig vom Drucke p. Dieses ist das sogenannte Gesetz von **Regnault**. Umgekehrt folgt aus (2, c), dafs $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 0$ ist; dies giebt $v = aT + b$. Nimmt man an, dafs $v = 0$ ist bei $T = 0$, so erhält man (2, b).

3. **Gesetz von Joule: die Energie U eines idealen Gases ist lediglich eine Funktion der Temperatur**, d. h.

$$U = f(t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Die Versuche, welche die Richtigkeit dieses Gesetzes, wenigstens innerhalb derjenigen Grenzen bestätigen, für welche die ersten beiden Gesetze gültig sind, werden wir weiter unten betrachten: hier weisen wir auf die Folgerungen hin, welche sich aus der Formel (3) ergeben. Diese Formel zeigt, dafs die Energie konstant bleibt, wenn sich das Volumen oder der Druck bei konstanter Temperatur ändert. Es

bedeutet dieses, dafs die zuströmende Wärme ausschliefslich zur Erwärmung und zu äufserer Arbeit verwandt wird. Daher besagt das Gesetz von Joule, dafs bei idealen Gasen die innere Arbeit gleich Null ist. Wir wenden uns nun den oben angeführten Formeln zu; aus (3) folgt, dafs

$$\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_p = \frac{\partial U}{\partial t} = f'(t).$$

Die Formeln (1, c, d, f) ergeben, wenn man $\varphi_1(t)$ statt $f'(t)$ schreibt:

$$T\frac{\partial p}{\partial t} = p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3, a)$$

$$c_v = \varphi_1(t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3, b)$$

$$c_p - c_v = Ap\frac{\partial v}{\partial t} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3, c)$$

Die Formel (3, b) zeigt, dafs die Wärmekapazität c_v lediglich eine Funktion der Temperatur ist. Die Formel (3, a) ergiebt:

$$\frac{\partial p}{p} - \frac{\partial T}{T} = 0,$$

woraus folgt, dafs $p = CT$, wo C nur vom Volumen abhängig ist; wir erhalten demnach:

$$p = T\psi(v) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3, d)$$

Aus dem Gesetze von Joule folgt, dafs bei konstantem Volumen der Druck des Gases proportional der absoluten Temperatur zunimmt, d. h., dafs

$$p = p_0(1 + \alpha t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3, e)$$

Wir setzten voraus, dafs $U = f(t)$ ist und folgerten, dafs $c_v = \varphi_1(t)$ und $p = p_0(1 + \alpha t)$; es ist leicht zu beweisen, dafs die durch diese Formeln ausgedrückten drei Gesetze identisch sind, denn aus jeder der drei Formeln ergeben sich die beiden anderen. In der That, nehmen wir an, es sei gegeben $c_v = \varphi_1(t)$, dann ergiebt (1, a), dafs $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0$, d. h. $p = aT + b$ ist. Nehmen wir jedoch an, dafs $p = 0$ bei $T = 0$, so erhalten wir $b = 0$ und folglich $p = aT$ oder $p = p_0(1 + \alpha t)$. Ferner haben wir $\frac{\partial p}{\partial t} = a$; folglich ergiebt (1, c), dafs $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t = 0$ ist. Schliefslich ergiebt Formel (1, e), welcher man auf Grund der Identität (27) S. 441 die Form

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = \frac{\partial v}{\partial p}\left(AT\frac{\partial p}{\partial t} - Ap\right) = \frac{\partial v}{\partial p}\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_t$$

geben kann, $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_t = 0$. Die Energie ist ausschliefslich eine Funktion der Temperatur.

Nimmt man die Gleichung $p = p_0 (1 + \alpha t)$ oder $p = a T$ als gegeben an, so ergeben dieselben Formeln (1, a), (1, c) und (1, e) $c_v = \varphi_1 (t)$ und $U = f(t)$.

Nachdem wir die Gesetze von Boyle-Mariotte, Gay-Lussac und Joule betrachtet haben, wollen wir jetzt beweisen, dafs **jedes dieser drei Gesetze eine notwendige Folgerung der beiden anderen ist.** Zu diesem Zwecke geben wir den Formeln (2, a), (2, b) und (3, a) die Form:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v}; \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{v}{T}; \quad \frac{\partial t}{\partial p} = \frac{T}{p}.$$

Multiplizieren wir diese drei Formeln miteinander, so erhalten wir:

$$\frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial p} = -1,$$

d. h. die identische Gleichung (27) S. 441. Hieraus folgt, dafs, wenn irgend eine Substanz zwei von diesen drei Gesetzen folgt, sie auch dem dritten Gesetze folgt. Dieser Beweis ist von Bakker erbracht worden. Interessant ist es indes, näher zu betrachten, zu welchen weiteren Folgerungen die Annahme führt, dafs zwei beliebige von diesen drei Gesetzen richtig sind.

A. Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac. Diese ergeben:

$$p v = R T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4, a)$$

Hieraus folgt, dafs:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{R}{v} = \frac{p}{T}; \quad \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}; \quad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v} \quad . \quad . \quad (4, b)$$

Die Formeln (1, c) und (1, e) ergeben $U = f(t)$; ferner ergiebt sich aus (1, e), dafs $c_v = \varphi_1 (t)$ ist. Aus (1, d) und (1, f) erhält man $c_p - A p \frac{\partial v}{\partial p} = c_v$. d. h.

$$c_p - c_v = A R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4, c)$$

Diese Formel ist uns bereits bekannt (Bd. I). Wir sahen jedoch, dafs $c_v = \varphi_1 (t)$ ist; auf diese Weise ergiebt sich noch

$$c_p = \varphi_2 (t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4, d)$$

B. Die Gesetze von Boyle-Mariotte und Joule. Das erstere Gesetz ergiebt $p v = f_1 (T)$; das zweite $p = T \psi (v)$; hieraus folgt:

$$v T \psi (v) = f_1 (T).$$

Dieses ist nur dann möglich, wenn $v\psi(v) = \frac{1}{T} f_1(T) = R$, wo R eine konstante Zahl ist. Dann ergiebt sich aus beiden Formeln $pv = RT$, d. h. das Gesetz von Gay-Lussac und folglich auch (4, d).

C. Die Gesetze von Gay-Lussac und Joule. Das erstere ergiebt $v = T\omega(p)$, das zweite $p = T\psi(v)$. Dividieren wir die eine Gleichung durch die andere, so erhalten wir $p\omega(p) = v\psi(v)$; dieses beweist, dafs $p\omega(p) = v\psi(v) = R$ ist, woraus man wiederum $pv = RT$, d. h. das Gesetz von Mariotte, und ferner auch (4, d) erhält.

Es ist sehr wichtig zu bemerken, dafs die Beziehung zwischen den drei Gesetzen nur auf Grundlage des zweiten Hauptsatzes klar wird.

Man kann beweisen, dafs sich alle drei Gesetze als Folgerungen der Annahme, dafs die Wärmekapazitäten c_v und c_p ausschliefslich Funktionen der Temperatur sind, ergeben. Wir überlassen es dem Leser, diese Folgerungen auf Grundlage der Formeln (1, a) und (1, b) herzuleiten. Setzen wir $U = f(t)$, so haben wir:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= c_v \\ dU &= c_v\,dt \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Gewöhnlich nimmt man an, dafs bei idealen Gasen die Wärmekapazitäten c_v und c_p ebenfalls von t unabhängig sind, d. h., dafs sie konstante Gröfsen sind. Dann ist $U = c_v T + b$; nimmt man an, dafs $U = 0$ bei $T = 0$, so ist

$$U = c_v T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Diese Formel benutzten wir bei der Besprechung der inneren Energie des Gases (Bd. I). Die Formeln (62, a) und (62, b) auf S. 511 ergeben natürlich nichts neues; sie führen auf Grund von (4, c) in gleicher Weise zum Ausdruck:

$$U = U_0 + \int_{t_0}^{t} c_v\,dt,$$

welcher sich aus der Formel (5) ergiebt.

Wenn ein Stoff nur einem jener drei Gesetze folgt, so braucht er den übrigen nicht zu folgen. Interessant ist aber der durch (3, e) ausgedrückte Satz: wenn ein Stoff dem Jouleschen Gesetze folgt, so braucht er dem Gay-Lussacschen Volumengesetze zwar nicht zu folgen, dagegen befolgt er das dem Gay-Lussacschen entsprechende Gesetz für die Spannung.

Die experimentellen Untersuchungen, welche sich auf die Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac beziehen, haben wir in Bd. I und in Bd. III, S. 145 bis 167 besprochen. Wenden wir uns nun den Versuchen zu, aus denen gefolgert wurde, dafs die Energie der Gase nur von der Temperatur abhängt, oder dafs bei der Ausdehnung eines Gases die innere Arbeit gleich Null ist, demzufolge die Temperatur des Gases bei der Ausdehnung sich nicht ändert, oder endlich, dafs es sich ausdehnt ohne Arbeit zu leisten. Die ersten Versuche in dieser Richtung wurden von Joule ausgeführt. Auf S. 428 war der Apparat abgebildet, welchen Joule zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents E benutzte. Es wurde Luft in ein Gefäfs C eingepumpt, welches sich in einem Kalorimeter befand, wobei die auf die Kompression des Gases verwandte Arbeit mit der Erwärmung des Kalorimeters verglichen wurde. Joule führte aufser den früher beschriebenen Versuchen noch folgende aus. Zwei metallene Gefäfse R und R' (Fig. 138), welche durch Röhren mit zwei Hähnen verbunden sind,

Fig. 138.

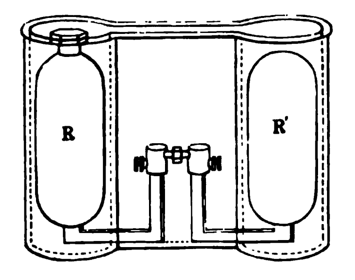
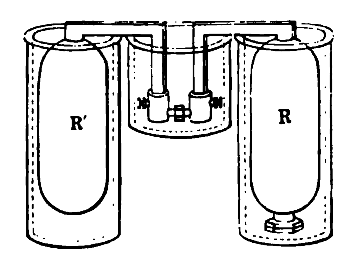


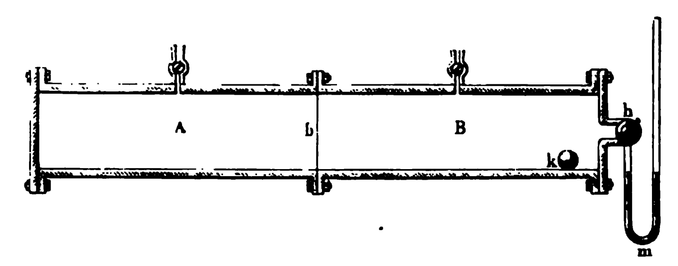
Fig. 139.



befinden sich in einem gemeinsamen Kalorimeter. In dem einen Gefäfse ist die Luft bis zu einem Druck von 22 Atmosphären komprimiert, in dem anderen dagegen nach Möglichkeit verdünnt. Wenn die Hähne geöffnet wurden, dehnte sich die Luft aus, ohne Arbeit zu leisten; es erwies sich, dafs die Temperatur des Kalorimeters sich nicht merklich änderte, woraus Joule folgerte, dafs die innere Arbeit bei der Ausdehnung eines Gases gleich Null ist. Bei einem anderen Versuche setzte Joule die Gefäfse R und R' in zwei getrennte Kalorimeter (Fig. 139). Es erwies sich, dafs in dem einen Kalorimeter ein Wärmeverlust stattfand, welcher ebenso grofs war wie die Wärmezunahme im anderen Kalorimeter. Im ersten Gefäfse leistet das Gas, indem es sich ausdehnt, Arbeit, als deren Resultat die lebendige Kraft der Bewegung des Gases in der Verbindungsröhre auftritt. Im zweiten Gefäfse erfolgt die Kompression des schon übergegangenen Gases; die lebendige Kraft des übergehenden Gases verschwindet, indem dieselbe in Wärme übergeht. Diese Versuche von Joule wurden von Regnault wiederholt.

Hirn führte Versuche mit dem in Fig. 140 abgebildeten Apparate aus. Das Rohr ist durch eine Scheidewand, welche durch die Kugel k leicht zerschlagen werden kann, in zwei Teile A und B geteilt. Zuerst ist der Druck in A und B gleich 1 Atmosphäre, so dafs, wenn der Hahn h geöffnet ist, das Manometer in seiner, in der Zeichnung angegebenen, Normallage verbleibt. Nachdem der Hahn h geschlossen war, wurde Luft z. B. aus A nach B hinübergepumpt, so dafs der

Fig. 140.



Druck in A $^1/_2$ Atmosphäre, in B $1^1/_2$ Atmosphären betrug. Darauf wurde die Scheidewand b zerschlagen und sogleich der Hahn h geöffnet. Das Manometer blieb ruhig; folglich war die Volumenänderung der Luft von keiner merkbaren Änderung der Temperatur derselben begleitet.

Geben wir die Richtigkeit der vorhin betrachteten drei Gesetze zu, so haben wir für ideale Gase die Grundgleichungen $pv = RT$ und $dU = c_v dt$. Führen wir den zweiten Ausdruck in die Formel $dQ = dU + Apdv$ ein, so erhalten wir:

$$dQ = c_v dt + Apdv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Vergleichen wir diese Formel mit der Formel $dQ = c_v dt + a dv$, s. (40, b), S. 464, so erhalten wir für ideale Gase:

$$a = Ap \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7, a)$$

Dasselbe Resultat giebt die allgemeine Formel (58, c), wenn man $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p}{T}$, s. (4, b), substituiert. Wir hatten ferner die allgemeine Formel $c_p - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}$, s. (41, b), S. 465; substituieren wir $a = Ap$ und $\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{R}{p}$, so erhalten wir:

$$c_p - c_v = AR \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7, b)$$

Dieselbe Formel erhalten wir, wenn wir in (7), statt v und t, neue Veränderliche p und t einführen. Dann ist

$$dv = \frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial t} dt = -\frac{v}{p} dp + \frac{R}{p} dt.$$

Substituieren wir diesen Ausdruck für dv in (7), so erhalten wir

$$dQ = (c_v + AR)\,dt - A\,v\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7,c)$$

Bei $p = Const$, d. h. bei $dp = 0$ haben wir aber $dQ = c_p\,dt$ und folglich $c_v + AR = c_p$, woraus sich (7, b) ergiebt. Formel (7, c) giebt:

$$dQ = c_p\,dt - A\,v\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7,d)$$

Um in (7) v und p statt v und t einzuführen, mufs man substituieren:

$$dt = \frac{\partial t}{\partial v}\,dv + \frac{\partial t}{\partial p}\,dp = \frac{p}{R}\,dv + \frac{v}{R}\,dp.$$

Benutzt man noch Formel (7, b), so erhält man:

$$dQ = \frac{c_v}{R}\,v\,dp + \frac{c_p}{R}\,p\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8,a)$$

Es ist bequemer, die Formeln (7) und (7, d) so zu schreiben, dafs sie nur zwei veränderliche Gröfsen enthalten. Die Gleichung $pv = RT$ ergiebt

$$dQ = c_v\,dt + ART\,\frac{dv}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8,b)$$

$$dQ = c_p\,dt - ART\,\frac{dp}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8,c)$$

Wenn man in die letzten drei Formeln für R den Wert aus (7, b) einsetzt, erhält man

$$dQ = \frac{A\,c_p}{c_p - c_v}\,p\,dv + \frac{A\,c_v}{c_p - c_v}\,v\,dp \quad . \quad . \quad . \quad (9,a)$$

$$dQ = c_v\,dt + (c_p - c_v)\,T\,\frac{dv}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9,b)$$

$$dQ = c_p\,dt - (c_p - c_v)\,T\,\frac{dp}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9,c)$$

Die Gröfsen c_p und c_v werden wir als Konstanten betrachten.

Zur Erwärmung eines Gases bei konstantem Volumen von $t_1{}^0$ bis $t_2{}^0$ ist die Wärmemenge $Q = c_v\,(t_2 - t_1)$ erforderlich, bei konstantem Druck dagegen die Wärmemenge $Q = c_p\,(t_2 - t_1)$; die äufsere Arbeit r ist im zweiten Falle gleich $r = p\,(v_2 - v_1) = R\,(t_2 - t_1)$, und wird auf dieselbe eine Wärmemenge verwandt, welche gleich $AR\,(t_2 - t_1)$ ist.

Die isothermische Ausdehnung eines Gases haben wir schon wiederholt betrachtet; sie wird durch die Gleichung

$$dQ = A\,p\,dv = ART\,\frac{dv}{v}$$

bestimmt. Aus dieser Gleichung folgt

$$Q = A R T \lg \frac{v_2}{v_1} = A R T \lg \frac{p_1}{p_2}.$$

Diejenigen Formeln, welche sich auf die adiabatischen Zustandsänderungen beziehen, wurden bereits in Bd. I entwickelt. Sie ergeben sich leicht aus (9, a, b, c), wenn man $dQ = 0$ setzt und die Gröfse $c_p : c_v = k$ einführt. Dann ergeben sich die Gleichungen:

$$\frac{dT}{T} + (k-1)\frac{dv}{v} = 0, \quad k\frac{dT}{T} - (k-1)\frac{dp}{p} = 0,$$

$$k\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Durch Integration erhalten wir die uns schon bekannten Formeln:

$$\left.\begin{aligned} p v^k &= Const \\ T v^{k-1} &= Const \\ T^k : p^{k-1} &= Const \end{aligned}\right\} \quad \dots\dots\dots \quad (10)$$

Die Arbeit r bei der adiabatischen Ausdehnung ist gleich

$$r = \int_{v_0}^{v} p\,dv = p_0 v_0^k \int_{v_0}^{v} \frac{dv}{v^k} = \frac{p_0 v_0}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}\right].$$

Die Abnahme der Energie des Gases ist gleich Ar, denn die gesamte Arbeit erfolgt auf Kosten der Energie des Gases. Aus derselben Formel ergiebt sich die Arbeit, welche zur Kompression des Gases von dem Volumen v bis zu dem Volumen v_0 erforderlich ist.

Wir fordern den Leser auf, die Änderung der Spannkraft eines Gases und die verbrauchte Arbeit bei gleicher isothermischer und adiabatischer Abnahme des Volumens zu vergleichen. Die Änderung der Temperatur eines Gases bei adiabatischen Prozessen haben wir schon in Bd. I betrachtet.

Zeuner untersuchte speziell diejenige Zustandsänderung eines Gases, welche durch die Gleichung $p v^n = Const$, in der n eine konstante Zahl ist, bestimmt wird; Zeuner nannte eine solche Zustandsänderung eine polytropische (S. 459).

Die Entropie eines Gases erhält man aus der Formel $dS = \frac{dQ}{T}$, wobei sich dQ auf einen umkehrbaren Prozefs beziehen mufs. Die Formeln (8, a, b, c) ergeben, wenn man in die erste derselben die Werte von v und p aus der Gleichung $pv = RT$ substituiert:

$$\left.\begin{aligned} dS &= c_v \frac{dp}{p} + c_p \frac{dv}{v} \\ dS &= c_v \frac{dt}{T} + AR \frac{dv}{v} \\ dS &= c_p \frac{dt}{T} - AR \frac{dp}{p} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

Hieraus ergiebt sich leicht, wenn man c_v und c_p als Konstante ansieht:

$$\left.\begin{aligned} S &= C_1 + c_v \, lg\, p + c_p \, lg\, v \\ S &= C_2 + c_v \, lg\, T + AR \, lg\, v \\ S &= C_3 + c_p \, lg\, T - AR \, lg\, p \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

wo C_1, C_2 und C_3 Konstante sind, wobei z. B. $C_1 = S_0 - c_v \, lg\, p_0 - c_p \, lg\, v_0$ ist; analoge Ausdrücke ergeben sich für C_2 und C_3.

Wird ein Gas bei konstantem Volumen erwärmt, so nimmt seine Entropie zu um den Betrag

$$S - S_0 = c_v \, lg \frac{T}{T_0} \quad \ldots\ldots \quad (12, a)$$

Erfolgt die Erwärmung bei konstantem Druck, so haben wir

$$S - S_0 = c_p \, lg \frac{T}{T_0} \quad \ldots\ldots \quad (12, b)$$

Bei isothermischer Ausdehnung wächst die Entropie um den Betrag:

$$S - S_0 = AR \, lg \frac{v}{v_0} = (c_p - c_v) \, lg \frac{v}{v_0} \quad \ldots \quad (12, c)$$

Substituiert man in (12) $AR = c_p - c_v$ und $c_p : c_v = k$, so kann man den Formeln für S folgende Form geben:

$$\left.\begin{aligned} S &= C_1 + c_v \, lg (p v^k) \\ S &= C_2 + c_v \, lg (T v^{k-1}) \\ S &= C_3 + c_v \, lg \left(\frac{T^k}{p^{k-1}}\right) \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (13)$$

Die Formeln (10) zeigen, daſs adiabatische Prozesse, wenn der Prozeſs umkehrbar ist, gleichzeitig isentropische Prozesse sind. Für nicht umkehrbare Prozesse haben wir $dS > \frac{dQ}{T}$. Nehmen wir beispielsweise an, ein Gas dehne sich wie bei dem Versuche von Joule (S. 540) in den luftleeren Raum aus. Ein solcher nicht umkehrbarer Prozeſs ist ein adiabatischer, jedoch kein isentropischer Prozeſs. Die Temperatur des Gases ändert sich nicht und daher finden wir die Änderung der Entropie, wenn wir diesen Prozeſs durch einen umkehrbaren isothermischen Prozeſs (s. S. 514) ersetzen. Hieraus folgt, daſs, wenn-

gleich $d\,Q = 0$ ist, die Entropie dennoch zunimmt, und zwar um einen durch Formel (12, c) bestimmten Betrag.

Die freie Energie F des Gases und sein thermodynamisches Potential Φ ergeben sich aus den Formeln $F = U - TS$ und $\Phi = U - TS + Apv$. Den Ausdruck für die Energie schreiben wir in der Form $U = U_0 + c_v\,(T - T_0) = Y + c_v\,T$, wo $Y = U_0 - c_v\,T_0$ ist. Den Ausdruck für die Entropie entnehmen wir aus (12), wobei wir C statt C_2 setzen, d. h. $S = C + c_v\,lg\,T + AR\,lg\,v$. Substituieren wir U und S, so erhalten wir

$$F = (Y - TC) + c_v T\,(1 - lg\,T) - ART\,lg\,v \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\Phi = (Y - TC) + c_v T\,(1 - lg\,T) + ART\,(1 - lg\,v) \quad (15)$$

Formel (14) ergiebt

$$dF = -\,(C + c_v\,lg\,T + AR\,lg\,v)\,dT - Apdv\,. \quad . \quad (15,\text{a})$$

Hieraus erhellt, dafs bei der isothermischen ($dT = 0$) Ausdehnung des Gases die gesamte Arbeit auf Kosten der freien Energie F geleistet wird, welche beständig abnimmt, wenn auch die gesamte Energie U konstant bleibt. Die gesamte zuströmende Wärme geht in gebundene Energie G über. Wenn v sehr grofs wird (d. h. das Gas sehr verdünnt ist), so nähert sich F Null; das Gas verliert die Fähigkeit Arbeit zu leisten, wenn auch seine Energie U dieselbe bleibt wie früher. Alles dieses stimmt vollkommen mit dem auf S. 522 Gesagten überein.

Aus der zweiten Formel (12) folgt, dafs bei der isothermischen Ausdehnung eines Gases seine Entropie zunimmt. Hieraus folgt wiederum, dafs, wenn ein isoliertes Gas sich in einem luftleeren Raume ausdehnt, dies ein nicht umkehrbarer Prozefs ist.

Gibbs bewies (s. Planck. Thermodynamik 1897, S. 200), dafs die Entropie eines aus mehreren Gasen bestehenden Gasgemisches gleich ist der Summe der Entropien der einzelnen Gase, von denen jedes das Gesamtvolumen v des Gemisches einnimmt. Hieraus folgt, dafs die wechselseitige Diffusion zweier verschiedenartiger Gase (welche sich unter gleichem Druck befinden), wobei ihre Volumina v_1 und v_2 bis zu dem Gesamtvolumen $v = v_1 + v_2$ zunehmen, ein nicht umkehrbarer Prozefs ist, denn er wird von einer Zunahme der Entropie begleitet. In der That dehnt sich bei der Diffusion jedes von den Gasen isothermisch aus, ohne in irgend welche thermische oder mechanische (Arbeit) Beziehung zu den anderen Körpern zu treten, und deshalb nimmt seine Entropie zu, woraus folgt, dafs die Entropie des Gemisches, welches nach der Diffusion erhalten wird, gröfser ist als die Summe der Entropien der Gase vor der Diffusion. Am Schlusse dieses Kapitels werden wir auf diese Frage, welche wir hier nur zur Illustration der früher entwickelten allgemeinen Formeln berührten, zurückkommen.

§ 2. Reale Gase. Die Eigenschaften der in der Natur vorkommenden Gase unterscheiden sich von den Eigenschaften der idealen Gase. Reale Gase folgen nicht streng dem Gesetze von Boyle-Mariotte; die Abweichungen haben wir in Bd. I betrachtet. Wir sahen, dafs die Formel $pv = RT$ durch andere Formeln ersetzt werden mufste, und zwar z. B. durch die Formeln von Regnault

$$\frac{p_0 v_0}{p v} = 1 + B\left(\frac{v_0}{v} - 1\right) + C\left(\frac{v_0}{v} - 1\right)^2 \quad . \quad . \quad (16, a)$$

van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16, b)$$

Clausius

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - b} - \frac{a}{RT^2 (v + \beta)^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16, c)$$

Weitere Formeln werden wir im dreizehnten Kapitel kennen lernen.

In diesem Bande haben wir die Abweichungen der Gase von dem Gay-Lussacschen Gesetze betrachtet. Auf S. 147 bis 151 wurde gezeigt, welche Abweichungen auf Grund der Formeln von van der Waals zu erwarten sind, und auf S. 158 bis 167 wurden die Versuche beschrieben, welche das Vorhandensein dieser Abweichungen bestätigten. Jetzt haben wir noch die klassischen Versuche von Joule und W. Thomson (Lord Kelvin) zu betrachten, welche zeigen, dafs reale Gase nicht dem Gesetze von Joule folgen, dafs in ihnen die innere Arbeit nicht gleich Null ist, und dafs sie folglich nicht nur kinetische, sondern auch potentielle Energie besitzen. Um die Idee, welche diesen Versuchen zu Grunde liegt, zu verstehen, wollen wir Fig. 141 betrachten. Ein langes Rohr, welches bei konstanter Temperatur gehalten wird, enthält eine mit einer kleinen Öffnung O versehene Scheidewand. Das Gas, welches sich unter dem Anfangsdruck p_1 befindet, strömt von der Seite BB zu und dehnt sich, nachdem es die Öffnung O passiert hat, aus, wobei sein Druck gleich $p_0 < p_1$ wird. Nehmen wir an, wir hätten bei AA noch den Druck p_1, in $A'A'$ hätte sich dagegen schon der Druck p_0 eingestellt und es sei m diejenige Gasmenge, welche sich stets zwischen AA und $A'A'$ befindet. Eine solche Gasmenge nimmt das Volumen $v_1 = BBAA$ ein, wenn es sich unter dem Druck p_1 befindet, und das Volumen $v_0 = A'A'B'B'$, wenn der Druck p_0 ist. Das Gas, welches in einem gewissen Moment das Volumen $BBA'A'$ hat, nimmt nach einem kleinen Zeitraum das Volumen $AAB'B'$ ein.

Fig. 141.

Die Arbeit der äufseren Kräfte ist bei der betrachteten Verschiebung gleich

$$p_1 \sigma \times AB - p_0 \sigma \times A'B',$$

wo σ die Querschnittsfläche des Rohres ist. Offenbar ist $\sigma \times BA = v_1$, $\sigma \times A'B' = v_0$, so dafs die Arbeit gleich ist

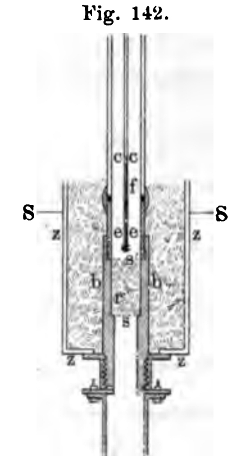
$$p_1 v_1 - p_0 v_0,$$

d. h. sie würde gleich Null sein, wenn das Gas streng dem Gesetze von Boyle-Mariotte folgen würde. Das Gas verbraucht bei der Ausdehnung einen Teil seiner Energie zur Leistung von innerer Arbeit; infolgedessen ändert sich die Energie U um einen gewissen Betrag ΔU und sinkt die Temperatur des Gases um Θ^0, wenn die innere Arbeit des Gases gröfser ist als die Arbeit der äufseren Kräfte. Setzen wir die Masse des Gases $m = 1$, so entspricht die Abkühlung des Gases dem Verlust einer Wärmemenge, welche gleich $c_p \Theta$ ist und wir haben dann offenbar

$$\Delta U = -c_p \Theta + A(p_1 v_1 - p_0 v_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

d. h. die Änderung der Energie des Gases ist gleich dem beobachteten Wärmeverlust plus dem thermischen Äquivalent der von äufseren Kräften geleisteten Arbeit. Für ideale Gase ist $p_1 v_1 = p_0 v_0$ und ist eine innere Arbeit nicht vorhanden; folglich ist $\Delta U = 0$ und $\Theta = 0$. Die Versuche von Joule und Thomson zeigten, dafs Θ nicht gleich Null ist, dafs das Gas abgekühlt wird und dafs bei seiner Ausdehnung ein Teil der Energie zur Leistung von innerer Arbeit verbraucht wird, so dafs $dU < 0$ ist.

Fig. 142.



Der Apparat, welchen Joule und Thomson benutzten, ist in Fig. 142 abgebildet, in demselben ist die Öffnung in der Scheidewand durch einen porösen Pfropfen aus Watte oder Seide, der sich zwischen zwei Metallnetzen s und s' befindet, ersetzt. Das Rohr ist von einem weiteren, mit Watte gefüllten Zinnrohr zz umgeben; der ganze Apparat ist bis zum Niveau SS von Wasser umgeben. Der obere Teil des Rohres besteht aus Glas; durch seine Wandungen beobachtet man die Angaben des empfindlichen Thermometers f. Die Drucke p_1 und p_2 werden von besonderen Manometern angegeben.

Die Versuche zeigten, dafs Θ der Differenz $(p_1 - p_0)$ proportional ist, so dafs man setzen kann:

$$\Theta = \beta (p_1 - p_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

wo β ein für verschiedene Gase verschiedener Faktor ist, welcher angiebt, um wieviel Grad die Temperatur abnimmt, wenn sich der Druck

um eine Atmosphäre ändert. Es ergab sich, dafs β (ungefähr bei 17°) für Luft gleich 0,262°, für CO_2 gleich 1,225° ist.

Für Wasserstoff fand sich statt Abkühlung eine Erwärmung, so dafs also β für dieses Gas negativ ist.

Es erwies sich ferner, dafs β umgekehrt proportional T^2 ist, so dafs man setzen kann

$$\beta = \frac{\theta}{p_1 - p_0} = \frac{n}{T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Für Luft ist $n = 0{,}267 \, . \, (273)^2$, für Kohlensäure ist $n = 1{,}391 \, . \, (273)^2$.

E. Natanson wiederholte die Versuche von Joule und Thomson mit CO_2 bei 20°. Er fand, dafs β mit dem Druck etwas zunimmt. setzt man $\frac{1}{2}(p_1 + p_0) = p$, so ist $\beta = 1{,}18^0 + 0{,}0126\, p$.

Den Ausdruck (17) kann man schreiben in der Form

$$- c_p \theta = \varDelta U + A(p_0 v_0 - p_1 v_1) \quad . \quad . \quad . \quad (19, \mathrm{a})$$

Nehmen wir an, die Änderung des Druckes sei eine unendlich geringe; statt θ schreiben wir $\frac{d\theta}{dp} dp$, wobei (19) ergiebt:

$$\frac{d\theta}{dp} = \beta = \frac{n}{T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (20)$$

Ferner haben wir $\varDelta U = \frac{\partial U}{\partial p} dp$; $A(p_0 v_0 - p_1 v_1) = A\, d(pv)$ $= A p \frac{\partial v}{\partial p} dp + A v dp$. Auf diese Weise erhalten wir statt (19, a), wenn wir noch dp streichen

$$- c_p \frac{\partial \theta}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} + A p \frac{\partial v}{\partial p} + A v \quad . \quad . \quad . \quad (20, \mathrm{a})$$

In dieser Formel kann man für $\frac{\partial U}{\partial p}$ einen anderen Wert substituieren; ist $dt = 0$, so haben wir $dQ = \frac{dU}{\partial p} dp + A p \frac{\partial v}{\partial p} dp$. Andererseits ist, wenn $dt = 0$ ist, siehe Formel (60, a), S. 509. $dQ = A T \frac{\partial v}{\partial t} \partial p$; folglich ist $\frac{\partial U}{\partial p} + A p \frac{\partial v}{\partial p} = - A T \frac{\partial v}{\partial t}$. Somit erhält (20, a) folgendes Aussehen

$$c_p \frac{\partial \theta}{dp} = A T \frac{\partial v}{\partial t} - A v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Dieses ist die wichtige Thomsonsche Gleichung. Für ideale Gase ($pv = RT$) ist die rechte Seite gleich Null. Substituiert man für $\frac{\partial \theta}{\partial p}$ den empirisch gefundenen Ausdruck (19), so erhält man

$$A\,T\frac{\partial v}{\partial t} - A\,v = c_p\frac{n}{T^2} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (22)$$

Multiplizieren wir beide Seiten mit $\frac{dt}{T^2}$, so erhalten wir zwei vollständige Differentiale $\left(\text{links das Differential von } A\frac{v}{T}\right)$; bei der Integration nehmen wir c_p als konstant an, was in dem Zusatzgliede jedenfalls zulässig ist. Es ergiebt sich

$$\frac{v}{T} = -\frac{n\,c_p}{3\,A\,T^3} + H.$$

Die Konstante H kann man bestimmen, wenn man voraussetzt, dafs bei sehr grofsem T das Gas die Eigenschaften eines idealen Gases, für welches $\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$ ist, annimmt. Vernachlässigen wir bei sehr grofsem T das erste Glied rechts, so finden wir $H = \frac{R}{p}$; hieraus ergiebt sich die **Zustandsgleichung eines realen Gases** auf Grundlage der Versuche von Joule und Thomson

$$p\,v = R\,T - \frac{n\,c_p}{3\,A}\,\frac{p}{T^2} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (23)$$

Schiller gab eine allgemeinere Lösung der Gleichung (22), indem er annahm, c_p sei eine Funktion von T und p. Er fand für c_p einen allgemeinen Ausdruck von der Form

$$c_p = T^2 F\,(T^3 - 3\,n\,p),$$

wo F das Zeichen für eine beliebige Funktion ist.

Machen wir von der Gleichung $\frac{\partial c_p}{\partial p} = -A\,T\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$, s. (1, b), S. 535, Gebrauch, so erhalten wir aus (23) die Gleichung

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{2\,c_p\,n}{T^3};$$

hieraus folgt

$$lg\,c_p = \frac{2\,n\,p}{T^3} + Const.$$

Ist p sehr klein, so ist c_p sicher von T unabhängig und einem gewissen c_p' gleich; hieraus ergiebt sich leicht

$$lg\,c_p = lg\,c_p' + 2\,n\,\frac{p}{T^3}.$$

Die Beobachtungen von Joule und Thomson geben uns die Möglichkeit, das Verhältnis x der inneren Arbeit zur äufseren Arbeit bei der isothermischen Ausdehnung eines Gases zu berechnen. Die Formeln (17) und (18) ergeben

$$\Delta U = -c_p\,\beta\,(p_1 - p_0) - A\,(p_0\,v_0 - p_1\,v_1).$$

Dieser Verlust an Energie ist der inneren Arbeit äquivalent, während die äufsere Arbeit $Ap\Delta v$ äquivalent ist, falls die Ausdehnung sehr gering ist. Die Formel von **Regnault** (16, a) ergiebt, wenn wir uns auf ein Zusatzglied beschränken

$$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1 + B\,\frac{v_0 - v_1}{v_1};$$

hieraus folgt, dafs $p_0 v_0 - p_1 v_1 = B p_1 (v_0 - v_1)$, so dafs

$$\Delta U = -c_p \beta (p_1 - p_0) - AB(v_0 - v_1).$$

Die weitere Vereinfachung der Formel für geringe Zustandsänderungen führen wir nicht weiter an. Bei der Berechnung erhält man für das Verhältnis x der inneren Arbeit zur äufseren Arbeit bei der isothermischen Ausdehnung folgende Werte, wenn sich das Gas von einem Druck, der etwas höher ist als der Luftdruck, bis zur Erreichung des letzteren ausdehnt

	Luft	CO_2
$x =$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{125}$.

Diese Werte nehmen schnell zu, wenn der Anfangsdruck p_1 des Gases bedeutend höher ist als der Luftdruck und p_0 gleich dem Druck einer Atmosphäre ist. Durch eine recht komplizierte Berechnung, welche wir hier nicht wiedergeben, erhält man folgende Werte für x:

$\frac{v_0}{v_1}$	Luft p_1	Luft p_0	Luft x	CO_2 p_1	CO_2 p_0	CO_2 x
2	1,9978	1	$\frac{1}{312}$	1,9829	1	$\frac{1}{80}$
4	3,9874	1	$\frac{1}{175}$	3,8974	1	$\frac{1}{55}$
10	9,9162	1	$\frac{1}{109}$	9,2262	1	$\frac{1}{34}$
20	19,7199	1	$\frac{1}{63}$	16,7054	1	$\frac{1}{26}$

Hieraus erhellt, dafs x mit steigendem Anfangsdruck schnell zunimmt. Die Beobachtungen von **Joule** und **Thomson** stimmten recht gut mit der Formel von **van der Waals** überein

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Hier ist $\frac{a}{v^2}$ der innere Druck des Gases, welcher durch die „Kohäsion" der Gasmoleküle (s. Bd. I) hervorgerufen wird; daher ist die innere Arbeit bei der Ausdehnung gleich

$$\int_{v_1}^{v_0} \frac{a\,d\,v}{v^2} = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0}\right).$$

Vernachlässigen wir das $a\,b$ enthaltende Glied, so erhalten wir aus (24) leicht den Ausdruck für $p_0 v_0 - p_1 v_1$; setzt man in die a und b enthaltenden Zusatzglieder die Werte für v_1 und v_0 aus den Gleichungen $p_1 v_1 = R\,T_1$ und $p_0 v_0 = R\,T_0$ ein, so ergiebt sich die Formel

$$p_0 v_0 - p_1 v_1 = R\,(T_1 - T_0) + \left(\frac{a}{R\,T_0} - b\right)(p_1 - p_0).$$

Dieses ist die äufsere Arbeit bei der Ausdehnung; für die innere Arbeit finden wir

$$a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_0}\right) = \frac{a}{R\,T_0}\,(p_1 - p_0).$$

Die gesamte Arbeit ist äquivalent $c_v\,(T_1 - T_0)$, so dafs wir haben

$$c_v\,(T_1 - T_0) = -\,A\,R\,(T_1 - T_0) + A\left(\frac{2\,a}{R\,T_0} - b\right)(p_1 - p_0).$$

Es ist jedoch $c_v + A\,R = c_p$; folglich ist

$$c_p\,(T_1 - T_0) = A\left(\frac{2\,a}{R\,T_0} - b\right)(p_1 - p_0).$$

Nimmt man den Druck einer Atmosphäre als Einheit des Druckes an, so haben wir für Luft $a = 0{,}002\,312$, $b = 0{,}001\,970$, $c_p = 0{,}2377$. Dann ergiebt sich aus der letzten Formel

$$T_1 - T_0 = 0{,}265\,(p_1 - p_0),$$

d. h. eine Zahl, welche der von Joule und Thomson gefundenen Zahl 0,267 sehr nahe kommt.

Die genaue Bestimmung der Gröfse θ und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur kann uns Aufschlufs darüber geben, inwiefern die realen Gase in ihren Eigenschaften von den idealen abweichen. Mit dieser Frage haben sich beschäftigt Boltzmann (1894), Lehfeldt, Leduc, Love, Buckingham, Callendar, Rose-Innes, Witkowski und Olszewski. Den Ausgangspunkt der meisten Untersuchungen bildete die Thomsonsche Gleichung (21), welche mit den Resultaten experimenteller Untersuchungen verschiedener Forscher kombiniert wurde.

Wir wollen hier nur eines der von Rose-Innes angegebenen und von Olzewski experimentell bestätigten Resultate angeben. Rose-Innes findet, dafs die Versuche von Joule und Thomson nicht blofs durch die Formel (19), sondern ebensogut auch durch einen Ausdruck von der Form

$$\beta = \frac{\alpha}{T} - \gamma \quad \ldots\ldots\ldots \quad (24, a)$$

ausgedrückt werden können. Dabei ist

	α	γ
Für Luft	141,5	0,697
„ CO_2	2615	4,98
„ H_2	64.1	0,331

Für Wasserstoff ist also

$$\beta = \frac{64,1}{273 + t} - 0,331 \quad \ldots\ldots \quad (24, b)$$

Diese Gröfse ist negativ, entspricht also der von Joule und Thomson gefundenen Erwärmung. Bei $t = -79,3^0$ wird $\beta = 0$ und für $t < -79,3^0$ wird β positiv. Bei $t = -79,3^0$ wechselt also der Joule-Thomsonsche Effekt beim Wasserstoff sein Vorzeichen. Dies Resultat ist von Olszewski (1901) bestätigt worden. Er beobachtete die Expansion des Wasserstoffs bei niedrigen Temperaturen und fand in der That bei $-80,5^0$ den gesuchten Inversionspunkt. Für Luft mufs dieser Punkt bei $t = 360^0$ liegen.

§ 3. Gasthermometer. In Kapitel II wurde die Methode, die Temperatur mit Hülfe des Gasthermometers zu messen, besprochen. Die Angaben dieses Apparates würden vollkommen der absoluten Temperaturskala von Thomson entsprechen, wenn das Gas die Eigenschaften eines idealen Gases besäfse.

Wir können jetzt die Frage entscheiden, um wieviel die Skala des Gasthermometers von der Skala von Thomson abweicht, sowie auch die Frage bezüglich der Temperatur des schmelzenden Eises nach der letzteren Skala. Wenden wir uns wieder den Versuchen von Joule und Thomson zu, bei denen sich das Gas beim Übergang von p_1 zu p_0 um θ^0 abkühlte. Nehmen wir an, die Druckänderungen seien unendlich gering und bewirkten die Temperaturänderung dt. Formel (21) S. 548 ergiebt ($d\theta = dt$)

$$-c_p\,dt = A\left(v - T\frac{\partial v}{\partial T}\right)dp.$$

Nehmen wir an, die Temperatur t würde mit einem Gasthermometer gemessen und es sei α der aus der Formel $pv = C(1 + \alpha t)$ erhaltene Koeffizient; dann ist

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{C\alpha}{p}.$$

Diesen Ausdruck kann man für $\frac{\partial v}{\partial T}$ substituieren und dann erhält man, wenn man auch für v seinen Wert substituiert

$$-c_p\,dt = [1 - \alpha(T - t)]\,\frac{AC}{p}\,dp.$$

Integrieren wir diese Gleichung, wobei wir $(T - t)$ als konstant ansehen können, und bezeichnen wir die volle Abnahme der Temperatur mit θ, so erhalten wir:

$$c_p\,\theta = [1 - \alpha(T - t)]\,AC\,lg\,\frac{p_0}{p_1},$$

woraus folgt

$$T = t + \frac{1}{\alpha} + \frac{c_p\,\theta}{AC\alpha\,lg\,\frac{p_1}{p_0}} \quad \ldots\ldots \quad (25)$$

Nach dieser Formel kann man die absolute Temperatur T berechnen, welche der Temperatur t des Gasthermometers, für welches 0^0 und 100^0 durch die Temperaturen schmelzenden Eises und siedenden Wassers bei einem Druck von 760 mm bestimmt werden, entspricht.

Eine etwas andere Berechnung ergiebt, wenn man die Formel von Jochmann benutzt, welche die Resultate der Versuche von Regnault ausdrückt,

$$T = 273{,}89 + 1{,}000\,26\,t - 0{,}000\,026 \cdot t^2,$$

wo t die Temperatur nach der Angabe des bei konstantem Volumen funktionierenden Luftthermometers ist.

Die meisten der im vorigen Paragraph genannten Forscher haben sich auch mit der Theorie des Gasthermometers beschäftigt und die Korrektionen angegeben, die wegen der Abweichung der Gase vom idealen Zustande eingeführt werden müssen. So fand Rose-Innes (1901), dafs zwischen 0^0 und 100^0 die gröfste einzuführende Korrektion (bei 50^0) für das Stickstoffthermometer $-0{,}0026^0$, für das Wasserstoffthermometer nur $-0{,}0007^0$ beträgt.

§ 4. Oberflächenspannung. Wir sahen, dafs die Vergröfserung der Oberfläche s einer Flüssigkeit einen Aufwand von Arbeit erfordert, welcher gleich ist

$$dr = \alpha\,ds,$$

siehe Bd. I, wo α die Oberflächenspannung ist. Dieses ist die Arbeit der äufseren Kräfte, welche den inneren Kräften der Kohäsion der Moleküle der Flüssigkeit entgegenwirkt. Hieraus folgt, dafs

$$dQ = dU - A\alpha\,ds \quad \ldots\ldots \quad (26,\text{a})$$

Nehmen wir als unabhängig Veränderliche die Temperatur t und s an und setzen wir:

$$dQ = c\,dt + b\,ds \quad \ldots\ldots \quad (26,\text{b})$$

wo c die Wärmekapazität der Flüssigkeit bei konstanter Oberfläche, b die latente Wärme der Vergröfserung der Oberfläche ist. Beide Ausdrücke für dQ ergeben

$$dU = c\,dt + (b + A\alpha)\,ds.$$

Diese Gröfse mufs ein vollständiges Differential sein, d. h.

$$\frac{\partial c}{\partial s} = \frac{\partial b}{\partial t} + A\,\frac{\partial \alpha}{\partial t}$$

oder

$$\frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = A\,\frac{\partial \alpha}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (27, a)$$

Aus dem zweiten Hauptsatz ergiebt sich

$$\frac{\partial\left(\frac{c}{T}\right)}{\partial s} = \frac{\partial\left(\frac{b}{T}\right)}{\partial t} \quad \text{oder} \quad T\,\frac{\partial c}{\partial s} = T\,\frac{\partial b}{\partial t} - b,$$

d. h.

$$\frac{\partial c}{\partial s} - \frac{\partial b}{\partial t} = -\,\frac{b}{T} \quad \ldots \ldots \quad (27, b)$$

Vergleichen wir (27, a) mit (27, b), so erhalten wir

$$b = -A\,T\,\frac{\partial \alpha}{\partial t}. \quad \ldots \ldots \quad (28, a)$$

Substituieren wir diesen Ausdruck in (27, a) und (26, b), so ist

$$\frac{\partial c}{\partial s} = -A\,T\,\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} \quad \ldots \ldots \quad (28, b)$$

$$dQ = c\,dt - A\,T\,\frac{\partial \alpha}{\partial t}\,ds \quad \ldots \ldots \quad (28, c)$$

Wir wissen, dafs die Oberflächenspannung mit der Temperatur abnimmt; folglich ergiebt sich aus (28, a)

$$b > 0 \quad \ldots \ldots \quad (28, d)$$

Für die untersuchten Flüssigkeiten ist

$$\alpha = \alpha_0\,(1 - \beta t),$$

d. h. $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = -\alpha_0\,\beta$, $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = 0$. Letztere Gleichung und (28, b) beweisen, dafs c von s unabhängig ist. Substituieren wir den Wert von $\frac{\partial \alpha}{\partial t}$, so erhalten wir:

$$b = A\,T\,\alpha_0\,\beta \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

Für Wasser ist im C.-G.-S.-System $\alpha_0 = 80\,\frac{\text{Dyn.}}{\text{Cent.}}$ (Bd. I). $A = 1:42 \times 10^6$ Erg; ferner ist $\beta = \frac{1}{550}$; hieraus folgt: $b = \frac{1}{10^6}$.

Dieses beweist, dafs zur Vergröfserung der Oberfläche des Wassers um 1 qcm der Aufwand eines millionsten Teiles einer kleinen Kalorie erforderlich ist. Mit der Anwendung der Thermodynamik auf Kapillaritätserscheinungen befafsten sich Gibbs, van der Waals, Duhem, R. Helmholtz, Warburg, Stefan, v. Lang. Einstein und Bakker.

§ 5. Energie und Entropie fester und flüssiger Körper. Wir entwickelten, indem wir p und t als unabhängige Veränderliche annahmen, für die Energie $U(p, t)$ und für die Entropie $S(p, t)$ die Formeln (62. b), S. 511 und (68, c), S. 518. Durch dieselben Formeln werden U und S für flüssige und feste Körper ausgedrückt. Man kann sie jedoch bedeutend vereinfachen. Das Volumen dieser Körper ändert sich sehr wenig bei Änderungen des Druckes und der Temperatur; infolgedessen kann man in (62, b) die beiden letzten Glieder und in (68, c) das letzte Glied vernachlässigen. Ferner ändert sich c_p wenig in Abhängigkeit vom Druck p, und deshalb kann man c statt $(c_p)_0$ setzen. Somit erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} U(p, t) &= U(p_0, t_0) + \int_{t_0}^{t} c_p\, dt \\ S(p, t) &= S(p_0, t_0) + \int_{t_0}^{t} c_p \frac{dt}{T} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (30)$$

Wenn wir ferner die Änderung der Wärmekapazität c_p in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur t vernachlässigen, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} U(p, t) &= U(p_0, t_0) + c_p(t - t_0) \\ S(p, t) &= S(p_0, t_0) + c_p\, lg\, \frac{T}{T_0} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (30, a)$$

Es ist nicht schwer, hierauf auch den Ausdruck für die freie Energie $F = U - ST$ hinzuschreiben.

§ 6. Wahre Wärmekapazität nach Clausius. Als wahre Wärmekapazität bezeichnet Clausius diejenige Wärmemenge, welche ausschliefslich zur Vergröfserung der kinetischen Energie W der Bewegung der Moleküle des Körpers verbraucht wird. wenn dieser Körper um 1° erwärmt wird. Die beobachtete Wärmekapazität besteht aus der wahren Wärmekapazität und aus demjenigen Wärmeanteil, welcher zur Leistung von innerer und äufserer Arbeit verbraucht wird. Auf S. 528 war darauf hingewiesen, dafs Clausius schreibt

$$dQ = dW + AkTdZ \quad \ldots\ldots \quad (31, a)$$

wo dZ die Zunahme der Disgregation des Körpers bedeutet. Aus (31, a) ergiebt sich

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dW}{T} + Ak \int dZ.$$

Bei einem umkehrbaren Kreisprozeſs sind das erste und das dritte Integral gleich Null; folglich ist

$$\int \frac{dW}{T} = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (31, b)$$

Auſserdem ist jedoch offenbar

$$\int dW = 0 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (32)$$

Hieraus folgert **Clausius**, daſs W ausschlieſslich eine Funktion der Temperatur und von dem Zustande des Körpers unabhängig ist. In der That, angenommen, es sei $W = f(t, x)$, wo x eine beliebige Gröſse ist, welche zusammen mit t den Zustand des Körpers bestimmt. Es sei ferner $dW = Mdt + Ndx$; aus den Formeln (32) und (31, b) ergiebt sich dann

$$\frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial t}$$

und

$$\frac{\partial \left(\frac{M}{T}\right)}{\partial x} = \frac{\partial \left(\frac{N}{T}\right)}{\partial t} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial t} - \frac{N}{T}.$$

Die beiden letzten Gleichungen ergeben $N = \frac{\partial W}{\partial x} = 0$, d. h. W ist von x unabhängig. Dann ist auch $M = \frac{\partial M}{\partial t}$ ebenfalls von x unabhängig. M ist jedoch eben die wahre Wärmekapazität und somit ist die Annahme von **Clausius** bewiesen. Die Änderung der Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur ist überhaupt nicht groſs; **Clausius** schreibt diese Änderung ebenfalls der inneren Arbeit zu und hält überhaupt die wahre Wärmekapazität einer Substanz für eine konstante, von deren Zustande unabhängige Gröſse. Die Differenz zwischen den bei dem festen und bei dem flüssigen Zustande der Körper beobachteten Wärmekapazitäten erweist sich somit als eine Folge der Ungleichheit der inneren Arbeit.

Mache (1901) hat auf zwei Wegen den merkwürdigen Satz abgeleitet, daſs die specifische Wärme c einer Flüssigkeit gleich der doppelten wahren specifischen Wärme ihres Dampfes sein müsse. Letztere ist nichts anderes als die Gröſse c_v. In der That erweist sich c als nahe gleich $2c_v$ für CS_2, Chloroform, Bromäthyl, Aceton, Essigäther, Quecksilber, Amylen, Äthyläther, Ammoniak und Benzol. Für Wasser ist aber $c = 2{,}84\, c_v$.

§ 7. Wärmekapazitäten c_v und c_p für feste und flüssige Körper. Wir hatten die Formeln (41, b), S. 465 und (58, c), S. 508: $c - c_v = a \frac{\partial v}{\partial t}$ und $a = A\,T \frac{\partial p}{\partial t}$. Diese Formeln ergeben

$$c_v = c_p - A\,T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (32, \mathrm{a})$$

Wir wissen jedoch, dafs $\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t}$ ist, siehe (27) S. 441. Somit haben wir

$$c_v = c_p + A\,T \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)^2 \quad \ldots \ldots \quad (33, \mathrm{a})$$

Substituieren wir in dieser Formel noch $\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha v_0$ und $\frac{\partial v}{\partial p} = - \beta v$, so erhalten wir

$$c_v = c_p - A\,T \frac{(\alpha v_0)^2}{\beta v} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (33, \mathrm{b})$$

Diesem Ausdruck kann man auch folgende Form geben:

$$c_v = c_p - A\,T \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha t}\right)^2 \frac{v}{\beta} \quad \ldots \quad (33, \mathrm{c})$$

Einen genaueren Ausdruck erhält man, wenn man in der Gleichung $v = v_0\,(1 + \alpha t)$ den Koeffizienten α als veränderlich ansieht und in (33, a) $\frac{\partial v}{\partial t} = v_0 \left(\alpha + t \frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)$ substituiert. Dann erhält die Formel (33, a) folgendes Aussehen:

$$c_v = c_p - A\,T \frac{\left(\alpha + t \frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)^2}{\beta\,(1 + \alpha t)^2} v \quad \ldots \quad (33, \mathrm{d})$$

Auf Grund dieser Formel läfst sich c_v und darauf auch das Verhältnis $k = \frac{c_p}{c_v}$ für feste und flüssige Körper, für welche die Koeffizienten der Kompression β und der thermischen Ausdehnung α bekannt sind, bestimmen. Hierbei mufs β gleich sein der relativen Verminderung des Volumens bei der Zunahme des äufseren Druckes um 1 kg pro Quadratmeter. Hieraus folgt, dafs $\beta = \beta_0 : 10\,333$, wo β_0 der „tabellarische" Koeffizient ist, bezogen auf den Druck von einer Atmosphäre. Von der Kompression der flüssigen und festen Körper haben wir in Bd. I, von der thermischen Ausdehnung in diesem Bd. III, Kap. III gesprochen. Wir geben hier die Resultate der nach einer der abgeleiteten Formeln ausgeführten Berechnungen; zu bemerken ist, dafs f ü r a l l e K ö r p e r $c_p > c_v$ ist, denn die Gröfse α,

die einzige der im zweiten Gliede enthaltenen Gröfsen, welche negativ sein kann, ist ins Quadrat erhoben.

Wasser. Nehmen wir für c_p die von Regnault, für β die von Grassi und für $v = f(t)$ die von Kopp gefundenen Zahlen, so erhalten wir folgende Werte für c_v und k:

t	c_p	c_v	$k = \frac{c_p}{c_v}$	t	c_p	c_v	$k = \frac{c_p}{c_v}$
— 10°	0,9997	0,9921	1,008	30°	1,0020	0,9866	1,016
0°	1,0000	0,9995	1,001	40°	1,0030	0,9774	1,026
4°	1,0002	1,0002	1,000	60°	1,0056	0,9567	1,051
10°	1,0005	0,9996	1,001	80°	1,0090	0,9330	1,081
20°	1,0012	0,9949	1,006	100°	1,0130	0,8891	1,139

Es ist verständlich, dafs wir bei 4° $c_p = c_v$ und $k = 1$ haben, denn v ist bei dieser Temperatur ein Minimum und folglich $\frac{\partial v}{\partial t} = 0$.

Bartoli und Stracciati (1894) gaben etwas abweichende Zahlenwerte, indem sie die nach ihren Bestimmungen gefundenen Werte von c_p benutzten; die Werte für β entnahmen sie den Beobachtungsresultaten von Pagliani und Vicentini; für das specifische Volumen des Wassers wurden die von Thiesen, Scheel und Marek gefundenen Zahlen genommen; ferner nahmen sie an, dafs $A = \frac{1}{428}$ ist: die kleine Kalorie bezogen sie auf Wasser von 15°. Auf diese Weise fanden sie:

t	c_v	k	t	c_v	k
0°	1,005 92	1,000 71	20°	0,993 20	1,006 28
5°	1,003 80	1,000 02	25°	0,989 84	1,010 32
10°	1,000 46	1,001 06	30°	0,986 97	1,015 16
15°	0,996 83	1,003 18	35°	0,984 90	1,020 59

Dieterici (1896) giebt für Wasser die Formel

$$c_v = 0,9996\,(1 - 0,000\,62\,t - 0,000\,004\,2\,t^2)$$

und folgende Zahlenwerte

$t = 0°$	20°	40°	60°	80°	100°
$c_p = 1,0000$	0,9944	0,9907	0,9992	1,0164	1,0424
$c_v = 0,9996$	0,9855	0,9681	0,9573	0,9248	0,8957
$k = 1,0000$	1,01	1,02	1,04	1,10	1,16

Für **Quecksilber** ergiebt sich (c_p nach **Regnault**, β nach **Amagat**) bei $t = 0^0$:

c_p	c_v	k
0,0333	0,0290	1,14.

Alkohol (Äthylalkohol):

t	c_p	c_v	k
7,3⁰	0,5643	0,4456	1,266
13,1⁰	0,5781	0,4646	1,244
25⁰	0,613	0,518	1,183.

Äther (Äthyläther) nach **Drecker**:

t	c_p	c_v	k
0⁰	0,5290	0,3583	1,376
14⁰	0,5373	0,3722	1,443.

Schwefelkohlenstoff:

t	c_p	c_v	k
25⁰	0,244	0,160	1,525.

Chloroform:

t	c_p	c_v	k
25⁰	0,234	0,159	1.472.

Für **Metalle** ist es überhaupt schwer, die Gröſse k zu bestimmen. Wir führen zwei Tabellen an; die eine wurde von **Rühlmann**, die zweite von **Wüllner** gegeben:

	k
Cu	1,012
Fe	1,008
Ag	1,016
Pt	1,006

$t = 0^0$.

	k
Cu	1,0222
Messing	1,0261
Stahl	1,0154

$t = 20^0$.

Wenden wir uns nun einer anderen Frage zu. Formel (59, e) S. 509

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = - A T \frac{\partial^2 v}{\partial t},$$

giebt uns die Möglichkeit, die **Abhängigkeit der Wärmekapazität** c_p **vom Druck zu finden**. Nehmen wir an, es sei $\partial c_p = \Delta c_p$ und $\partial p = \Delta p = 1$ Atm. Dann ist:

$$\Delta c_p = - A T \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} \Delta p.$$

Drücken wir alle Gröſsen in C.-G.-S.-Einheiten aus, so müssen wir setzen: $A = \frac{1}{42.10^6}$ Erg; $\Delta p = 1$ Atm. $= 1{,}014 . 10^6$ Dyn. pro

Quadratcentimeter (Bd. I); $T = 273$. Ferner ergeben die von Kopp gefundenen Werte bei 0° für Wasser $\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = 1{,}54 \, . \, 10^{-5}$. Die Wärmekapazität des Wassers bei 0° ändert sich somit um den Betrag

$$\varDelta c_p = -1{,}025 \, . \, 10^{-4},$$

wenn der Druck um 1 Atmosphäre zunimmt.

Wir verweisen noch auf einige Formeln, welche sich auf die Gröfsen c_p und c_v beziehen. Substituiert man die Ausdrücke für k und l aus den Formeln (41, f), S. 466, in (42, a), S. 467, so ergiebt sich

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(c_p \frac{\partial t}{\partial v}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(c_v \frac{\partial t}{\partial p}\right) = A \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34)$$

Wir wollen ferner zeigen, wie die Differenz $c_p - c_v$ durch die freie Energie F und durch das thermodynamische Potential Φ ausgedrückt werden kann. Die Formel (33, a) kann man leicht umformen:

$$c_p - c_v = -A\,T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}} \quad \text{und} \quad c_p - c_v = -A\,T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}} \, .$$

Substituiert man den Ausdruck für p aus (72), S. 520 und den Ausdruck für v aus (74), S. 521, so ergeben sich die Formeln:

$$\left.\begin{aligned} c_p - c_v &= T \frac{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial v \, \partial t}\right)^2}{\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}} \\ c_p - c_v &= -T \frac{\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \, \partial t}\right)^2}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

§ 8. Adiabatische Zustandsänderung flüssiger und fester Körper. Wir wollen den Einflufs einer plötzlichen Änderung des Druckes auf das Volumen und die Temperatur fester und flüssiger Körper betrachten. Wir benutzen den Buchstaben S als Index, um anzudeuten, dafs sich die Gröfsen auf adiabatische Änderungen, bei denen die Entropie S konstant bleibt, beziehen. Die drei Ausdrücke (60, a) und (60, c), S. 509, für $d\,Q$ ergeben, wenn $d\,Q = 0$ ist

$$\left.\begin{aligned} c_v\, d t_S + A T \frac{\partial p}{\partial t}\, d v_S &= 0 \\ c_p\, d t_S - A T \frac{\partial v}{\partial t}\, \partial p_S &= 0 \\ c_p \frac{\partial t}{\partial v}\, d v_S + c_v \frac{\partial t}{\partial p}\, \partial p_S &= 0 \end{aligned}\right\} \quad \ldots . \quad (36,\text{a})$$

Hieraus folgt, dafs

$$\left.\begin{aligned} d t_S &= -\frac{A T}{c_v} \frac{\partial p}{\partial t}\, d v_S \\ d t_S &= \frac{A T}{c_p} \frac{\partial v}{\partial t}\, d p_S \\ d v_S &= -\frac{1}{k} \frac{\partial t}{\partial p} \frac{\partial v}{\partial t}\, d p_S \end{aligned}\right\} \quad \ldots . \quad (36,\text{b})$$

Substituieren wir $\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial p}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\alpha v_0}{\beta v}$, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} d t_S &= -\frac{A T}{c_v} \frac{\alpha v_0}{\beta v}\, d v_S \\ d t_S &= \frac{A T}{c_p}\, \alpha v_0\, d p_S \\ d v_S &= -\frac{1}{k}\, \beta v\, d p_S \end{aligned}\right\} \quad \ldots . \quad (36,\text{c})$$

Bestimmt man aus (36, a) $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_S$, $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S$ und $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_S$, und zieht man die Formel (32, a), S. 557, $c_p - c_v = A T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial t}$ in Betracht, so erhält man die bemerkenswerten Formeln

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_S &= -\frac{1}{k-1} \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S &= \frac{1}{k} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t \\ \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_S &= \frac{1}{k-1} \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \end{aligned}\right\} \quad \ldots . \quad (36,\text{d})$$

Setzt man $\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_S = \alpha_S v_0$ und $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_S = -\beta_S v$, so kann man α_S und β_S als adiabatische Koeffizienten der thermischen Ausdehnung (richtiger Kompression) und der Volumkompression bezeichnen. Dann ergiebt sich aus (36, d):

$$\left.\begin{aligned} \alpha_S &= -\frac{1}{k-1}\,\alpha \\ \beta_S &= \frac{1}{k}\,\beta \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Besonders bemerkenswert ist die zweite Formel, welche zeigt, dafs **die adiabatische Kompressibilität der Körper um $k$mal geringer ist als die isothermische Kompressibilität.**

Angenommen, es sei $\theta = \Delta t$ die jedenfalls sehr kleine Temperaturzunahme des Körpers, welche erfolgt, wenn der äufsere Druck plötzlich um P Atmosphären zunimmt. Wir finden θ, wenn wir die zweite Formel (36, c) integrieren und c_p und α als konstante Gröfsen ansehen; dann erhält man die Formel von Thomson

$$\theta = 10\,333\,\frac{A\,T\alpha\,v_0}{c_p}\,P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

Nimmt der auf den Körper ausgeübte Druck plötzlich um P Atmosphären **ab**, so nimmt sein Volumen um den Betrag Δv_S zu, seine Temperatur dagegen fällt um θ^0; wenn man ihn hierauf um θ^0 erwärmt, so nimmt sein Volumen noch um den Betrag $\frac{\alpha\,\theta}{1+\alpha t}\,v$ zu; die gesamte Volumzunahme wird offenbar gleich sein der **isothermischen** Kompression Δv_t. Somit ist

$$\Delta v_S + \frac{\alpha\,\theta}{1+\alpha\,t}\,v = \Delta v_t.$$

Dividieren wir nun die Gleichung durch vP und setzen wir $\theta = P\theta_1$; hierbei ergiebt sich der Wert von θ_1 aus der Formel (38), wenn man in ihr $P = 1$ setzt. Da beide Δv Zunahmen des Volumens bedeuten, so ist $\Delta v_S = \beta_S v P$, $\Delta v_t = \beta v P$ und wir erhalten

$$\left.\begin{aligned} \beta_S + \frac{\alpha\,\theta}{1+\alpha t} &= \beta \\ \theta_1 = 10\,033\,\frac{A\,T\alpha\,v_0}{c_p} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Diese Formeln ermöglichen es, β zu bestimmen, indem man den adiabatischen Kompressionskoeffizienten β_S mifst.

Drecker prüfte diese Formel auf ihre Richtigkeit, indem er im Piezometer die Gröfsen β und β_S beobachtete, und β nach der Formel berechnete. Er fand, dafs die beobachteten Werte mit den berechneten ausgezeichnet übereinstimmen, wie aus folgenden Zahlen ($t = 25^0$) ersichtlich ist:

	β_S beobachtet	β beobachtet	β berechnet
Alkohol	$945 . 10^{-7}$	$1124 . 10^{-7}$	$1120 . 10^{-7}$
Schwefelkohlenstoff	$627 . 10^{-7}$	$952 . 10^{-7}$	$960 . 10^{-7}$
Chloroform	$707 . 10^{-7}$	$1035 . 10^{-7}$	$1051 . 10^{-7}$

Die Formel (38) zeigt, dafs, wenn ein Körper sich bei der Erwärmung ausdehnt ($\alpha > 0$), sich derselbe bei der Kompression erwärmt ($\theta > 0$); wenn sich der Körper dagegen bei der Erwärmung zusammenzieht ($\alpha < 0$), so nimmt seine Temperatur bei der Kompression ab ($\theta < 0$).

Joule prüfte die Formel (38) für Wasser und Walfischthran, wobei das Wasser in der That eine Temperaturabnahme bei seiner Kompression zeigte, wenn $t < 4^0$ war. Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein Kupfergefäfs gebracht; dasselbe stand mit einem Cylinder in Verbindung, welcher mit einem Kolben versehen war, auf den Gewichte aufgelegt wurden; die Temperaturänderungen wurden vermittelst eines innerhalb des Gefäfses angebrachten Thermometers gemessen. Ohne auf weitere Details einzugehen, führen wir die Beobachtungsresultate an und zugleich die nach Formel (38) von Joule selbst berechneten Werte, und zwar für Wasser erst die von Joule und sodann die von Wüllner (Lehrbuch, 5. Aufl., Tl. II, S. 599, 1896) berechneten. In den folgenden Tabellen bedeutet p die Zunahme des Druckes in Kilogrammen pro Quadratcentimeter, t die Anfangstemperatur.

Wasser.

p	t^0	θ beobachtet	θ berechnet (Joule)	θ berechnet (Wüllner)
26,19	1,20°	— 0,0083°	— 0,0071°	— 0,0069°
26,19	5,00	+ 0,0044	+ 0,0027	+ 0,0025
26,19	11,69	0,0205	0,0197	0,0193
26,19	18,38	0,0314	0,0340	0,0363
26,19	30,00	0,0544	0,0563	0,0547
16,17	31,37	0,0394	0,0353	0,0344
16,17	40,40	0,0450	0,0476	0,0434

Walfischthran.

p	t^0	θ beobachtet	θ berechnet
8,19	16,00°	0,0792°	0,0886°
16,17	17,27	0,1686	0,1758
29,17	16,27	0,2663	0,2837

Nach Joule wurden experimentelle Bestimmungen der Gröfse θ von Creelmann und Crocket (1884) und darauf von Burton und Marshall (1891) ausgeführt.

§ 9. Dehnung fester Körper. Nehmen wir an, ein Draht sei an dem einen Ende befestigt; auf das andere Ende wirke eine dehnende Kraft p. Eine Änderung der Kraft p ruft Änderungen der Temperatur des Drahtes hervor, welche theoretisch bestimmt werden können. Es sei l die Länge eines Teiles des Drahtes, dessen Masse gleich 1 ist; als unabhängig Veränderliche, welche den Zustand des Drahtes bestimmen, wählen wir t und p. Um l um den Betrag dl zu vergröfsern, ist es erforderlich, die Arbeit pdl, welche den inneren Kräften des Drahtes entgegenwirkt, zu leisten; als Resultat dieser Arbeit erhält man eine Zunahme der Energie des Drahtes. Daher ist:

$$dQ = dU - Apdl \quad \ldots\ldots \quad (40,\text{a})$$

Ferner schreiben wir für dQ:

$$dQ = c'_p dt + h dp \quad \ldots\ldots \quad (40,\text{b})$$

wo c'_p die Wärmekapazität bei konstanter Belastung ist. Die beiden Ausdrücke für dQ ergeben:

$$c'_p = \frac{\partial U}{\partial t} - Ap\frac{\partial l}{\partial t}, \quad h = \frac{\partial U}{\partial p} - Ap\frac{\partial l}{\partial p}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial c'_p}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial t} = -A\frac{\partial l}{\partial p} \quad \ldots\ldots \quad (40,\text{c})$$

Der zweite Hauptsatz ergiebt:

$$\frac{\partial\left(\frac{c'_p}{T}\right)}{\partial p} = \frac{\partial\left(\frac{h}{T}\right)}{\partial t};$$

hieraus folgt:

$$\frac{\partial c'_p}{\partial p} - \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{h}{T} \quad \ldots\ldots \quad (40,\text{d})$$

Aus (40, c) und (40, d) ergiebt sich:

$$h = AT\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_p \quad \ldots\ldots \quad (40,\text{e})$$

folglich ergiebt (40, b):

$$dQ = c'_p dt + AT\frac{\partial l}{\partial t}dp \quad \ldots\ldots \quad (41)$$

Bei der adiabatischen Ausdehnung haben wir:

$$c'_p dt + AT\frac{\partial l}{\partial t}dp = 0 \quad \ldots\ldots \quad (41,\text{a})$$

Bezeichnet man den Koeffizienten der linearen Ausdehnung bei konstanter Belastung p mit η, so ist:

$$\left(\frac{\partial l}{\partial t}\right)_p = \eta\, l_0.$$

Betrachten wir c'_p und η als konstante Gröfsen, so erhalten wir aus (41, a) die sehr kleine Änderung $\theta = \Delta t$ der Temperatur für den Fall, in dem p plötzlich um P kg zunimmt:

$$\theta = -\frac{A\, T\, \eta\, l_0}{c'_p}\, P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

Diese Formel ist der Formel (38), S. 562, vollständig analog. Das Vorzeichen der Gröfse θ hängt von dem Vorzeichen von η ab. Die Formel zeigt, dafs, wenn sich der Draht bei seiner Erwärmung ausdehnt, er sich bei seiner Dehnung abkühlt; wenn er sich bei seiner Erwärmung zusammenzieht, so erwärmt er sich bei seiner Ausdehnung.

Bereits gedehnter Kautschuk hat die Eigenschaft, dafs er sich bei Erwärmung verkürzt. Es zeigt sich, dafs solcher Kautschuk sich bei weiterer plötzlicher Dehnung in der That erwärmt.

Experimentelle Bestimmungen der Gröfse θ führte als erster Joule (1859) aus, doch zeichneten sich dieselben nicht durch grofse Genauigkeit aus und ergaben Resultate, welche mit der Formel (42) wenig übereinstimmten. Genauere Resultate wurden von Edlund (1865) nach der auf S. 431 beschriebenen Methode und mit Hülfe des in Fig. 126 abgebildeten Apparates ausgeführt. Die von ihm erhaltenen Zahlen stimmen, wie es sich aus folgender Tabelle ergiebt, gleichfalls nicht mit den nach Formel (42) berechneten überein:

	θ beobachtet	θ berechnet
Silber	— 0,325°	— 0,524°
Kupfer	— 0,239	— 0,360
Messing	— 0,237	— 0,374
Stahl	— 0,328	— 0,629

Verdet und St. Robert nahmen an, dafs ein Grund der Nichtübereinstimmung darin zu suchen sei, dafs der Ausdehnungskoeffizient η eines gespannten Drahtes nicht gleich ist dem Ausdehnungskoeffizienten eines nicht gespannten Drahtes, welcher durch Beobachtungen ermittelt wird und bei der Berechnung statt η genommen wird. Versuche von Dahlander zeigten jedoch, dafs, obwohl η in der That von p abhängt, die Anbringung einer entsprechenden Korrektion die Differenz zwischen den Beobachtungen von Edlund und der Theorie nur

noch vergrößert. Diese Nichtübereinstimmung verschwand übrigens vollkommen, als **Haga** (1882) alle die in Formel (42) enthaltenen Werte für denselben Draht, welcher der Dehnung unterworfen wurde, bestimmte. Wir führen hier die von diesem Forscher gefundenen Zahlen an:

	θ beobachtet	θ berechnet
Stahldraht	— 0,1076°	— 0,1047°
Neusilberdraht	— 0,1405	— 0,1422

Die Übereinstimmung kann man wohl als eine vollkommene ansehen. Ähnliche Messungen wurden ausgeführt von **Benton**, **Andersson** und besonders **Wassmuth**. Letzterer hat theoretisch und experimentell die thermischen Wirkungen nicht nur der Dehnung, sondern auch der Torsion und Biegung untersucht.

§ 10. Dissociation der Gase. Die Thermodynamik giebt uns die Möglichkeit, die Theorie einer ganzen Reihe von Erscheinungen, bei denen der Wärmeaustausch eine hervorragende Rolle spielt, zu entwickeln. Hierher gehören die chemischen Reaktionen, die Lösungserscheinungen u. s. w. Der Anwendung der Thermodynamik auf die Erscheinungen des Überganges der Körper aus einem Aggregatzustande in einen anderen, sowie auch auf die Erscheinungen, welche bei der Berührung von Körpern erfolgen, werden wir in den folgenden Kapiteln begegnen; hierher gehören u. a. diejenigen Dissociationserscheinungen, bei welchen die sich zersetzende Substanz und die Bestandteile, in welche dieselbe zerfällt, nicht alle gasförmig sind.

Wir wollen nun die Dissociation eines Gases in dem Falle, in welchem die Zersetzungsprodukte ebenfalls Gase sind, betrachten. Diese Theorie wurde von **Gibbs** entwickelt.

Eine allgemeine Vorstellung von der Erscheinung der Dissociation der Gase wurde in Bd. I gegeben.

Nehmen wir an, in einem gewissen Volumen V befinde sich ein Gas, welches zum Teil in seine Bestandteile, d. h. in ein aus mehreren Gasen bestehendes Gemisch dissociiert ist. Dieses Gemisch wollen wir nun betrachten, ohne durch Buchstaben das nicht dissociierte Gas von den bei der Dissociation erhaltenen Gasen zu unterscheiden. Alle Bestandteile des Gemisches sind in dem ganzen Volumen V verteilt; den Druck wollen wir mit p bezeichnen, die Partialdrucke (Bd. I) mit p_i, wo $i = 1, 2, 3 \ldots$ ist. Die absolute Temperatur bezeichnen wir mit T. Wir wollen ferner annehmen, daſs alle Gase die Eigenschaften idealer Gase besitzen. Es sei n_i die Anzahl Gramm-Moleküle eines der Gase; ist ω_i das der Dichte δ_i proportionale Molekulargewicht

des Gases, so ist, entsprechend der Definition eines Gramm-Moleküls, ω_i das Gewicht desselben, und daher $n_i \omega_i$ das Gewicht des einen der Gase. Da das Molekulargewicht dem Gewichte des Moleküls proportional ist, so kann n_i als Mafs für die Anzahl der Moleküle des betrachteten Gases gelten. Es sei:

$$\Sigma n_i = N \quad \ldots \ldots \ldots \quad (43, a)$$

Für die Gewichtseinheit des Gases haben wir $p_i V = R_i T$; für die vorhandene Gewichtsmenge $\omega_i n_i$ erhalten wir: $p_i V = R_i \omega_i n_i T$. Es ist jedoch R_i umgekehrt proportional der Dichte δ_i (Bd. I) und folglich auch dem Molekulargewicht. Daher ist $R_i \omega_i$ eine Gröfse, die für alle Gase die gleiche ist. Angenommen, es sei $R_i \omega_i = H$, dann ist:

$$p_i = n_i H \frac{T}{V} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (43, b)$$

Nehmen wir die Summe für alle Gase, so erhalten wir:

$$p = N H \frac{T}{V} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (43, c)$$

Die relativen Mengen der einzelnen Gase werden bestimmt durch die Gröfsen:

$$h_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (43, d)$$

Das Volumen eines Gramm-Moleküles Gas bezeichnen wir mit v_i, so dafs, siehe (43, c):

$$v_i = \frac{V}{n_i} = \frac{V}{N h_i} = \frac{H T}{p h_i} \quad \ldots \ldots \quad (43, e)$$

ist. Die Formeln (43, b, c, d) ergeben:

$$p_i = p h_i \quad \ldots \ldots \ldots \quad (43, f)$$

Bezeichnen wir ferner mit U_i, S_i und Φ_i die Energie, die Entropie und das thermodynamische Potential eines Gramm-Moleküles des einen der Gase. Gibbs hat, wie schon auf S. 545 erwähnt wurde, den Beweis geliefert, dafs die Entropie S eines Gasgemisches gleich ist der Summe der Entropien seiner Bestandteile. Die Energie U ist offenbar gleich der Summe der Energien der Bestandteile, so dafs man schreiben kann:

$$\left. \begin{aligned} U &= \Sigma n_i U_i \\ S &= \Sigma n_i S_i \end{aligned} \right\} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (44, a)$$

Wir wollen uns nicht auf eine kritische Analyse dieser Grundgleichungen einlassen; eine solche findet man in den zum Schlusse des Kapitels zitierten Abhandlungen. Das thermodynamische Potential des Gemisches ist gleich: $\Phi = U - S T + p V$.

Aus der Formel (43, c) ergiebt sich: $p V = H T N = H T \Sigma n_i = \Sigma n_i H T$. Somit ist:

$$\Phi = \Sigma n_i (U_i - T S_i + H T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

Die Zunahme der Energie U_i ist proportional der Zunahme der absoluten Temperatur T; daher können wir setzen:

$$U_i = c_i T + a_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

In dieser Formel ist c_i die Wärmekapazität eines Grammmoleküles Gas bei konstantem Volumen. Die Entropie S finden wir auf folgende Weise:

$$d S_i = \frac{d Q_i}{T} = \frac{d U_i + p_i d v_i}{T} = c_i \frac{d T}{T} + \frac{p_i d v_i}{T} \quad . \quad (46, a)$$

Das zweite Glied der Gleichung kann man umformen; aus (43, e) und (43, f) ergiebt sich:

$$v_i = \frac{H T}{p h_i}; \qquad \frac{p_i}{T} = \frac{p h_i}{H T} H,$$

folglich ist:

$$\frac{p_i d v_i}{T} = H d\, lg \frac{H T}{p h_i} = H d\, lg \frac{T}{p} - H d\, lg\, h_i + H d\, lg\, H.$$

Substituieren wir diesen Ausdruck in (46, a), so erhalten wir:

$$S_i = c_i\, lg\, T + H lg \frac{T}{p} - H lg\, h_i + k_i \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

wo k_i die Integrationskonstante ist, mit welcher die Konstante $H lg H$ vereinigt ist. Substituieren wir den Ausdruck (47) in (44, a), so erhalten wir für die Entropie S eines aus mehreren Gasen bestehenden Gemisches folgende Ausdrücke:

$$S = \Sigma n_i \left(c_i\, lg\, T + H lg \frac{T}{p h_i} + k_i \right) \quad . \quad . \quad . \quad (47, a)$$

oder

$$S = \Sigma n_i \left(c_i\, lg\, T + H lg \frac{T}{p_i} + k_i \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47, b)$$

wo p_i der Partialdruck eines der Gase ist.

Substituieren wir (46) und (47) in (45), so erhalten wir für Φ folgenden Ausdruck:

$$\Phi = \Sigma n_i B_i + H T \Sigma n_i lg\, h_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48, a)$$

wo

$$B_i = c_i T (1 - lg\, T) + a_i - H T lg \frac{T}{p} - k_i T + H T \quad (48, b)$$

Die Gröfse B_i ist von n_i unabhängig, während $h_i = n_i : N$ ist. Die Gleichgewichtsbedingung besteht darin, dafs $d\Phi = 0$ ist, wenn

der Zustand des Gemisches bei konstantem T und p eine unendlich kleine mögliche (d. h. denkbare) Änderung, d. h. eine Änderung des Grades der Dissociation oder eine Änderung der Gröfsen n_i erleidet.

Somit haben wir als **Bedingung für das Gleichgewicht des Gemisches**:

$$\Delta \Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \Delta n_i = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49,a)$$

Es ist jedoch:

$$\frac{\partial (n_i \lg h_i)}{\partial n_i} = \lg h_i + \frac{n_i}{h_i} \frac{\partial h_i}{\partial n_i} = \lg h_i + \frac{n_i}{h_i N} = \lg h_i + 1.$$

Folglich ergiebt sich aus (49, a):

$$\Sigma B_i \Delta n_i + HT\Sigma (\lg h_i + 1) \Delta n_i = 0 \quad . \quad . \quad (49,b)$$

Die Gröfsen Δn_i können nicht willkürliche sein; sie müssen proportional sein den kleinsten Zahlen der Moleküle, welche gleichzeitig zerfallen oder entstehen; bezeichnen wir diese Zahlen mit ν_i und führen wir der gröfseren Deutlichkeit halber Beispiele an. Nehmen wir an, es zerfalle JH; die Dissociation erfolgt nach der Formel $2\,JH = H_2 + J_2$. Dann haben wir für JH, H_2 und J_2 die entsprechenden Werte $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$. Führen wir die Gröfse

$$\Sigma \nu_i = \nu \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

ein, so ist im gegebenen Falle $\nu = 0$. Die Dissociation von N_2O_4 erfolgt nach der Formel $N_2O_4 = 2\,NO_2$; folglich ist $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$ und $\nu = 1$. Ferner haben wir die Dissociation $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$; in diesem Falle ist $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$ und $\nu = 1$. Es ist selbstverständlich, dafs wenigstens eine von den Zahlen ν_i negativ sein mufs, da die Anzahl der Moleküle von wenigstens einem Gase abnehmen mufs. Aus den angeführten Beispielen ist ersichtlich, dafs sich die Gesamtzahl der Moleküle unter Umständen nicht zu ändern braucht; dann ist $\nu = 0$. Führen wir ν_i statt Δn_i ein und substituieren wir (48, b) in (49, b), so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} T(1 - \lg T)\, \Sigma c_i \nu_i + \Sigma a_i \nu_i - T\Sigma k_i \nu_i \\ + 2HT\nu - HT\nu \lg \frac{T}{p} + HT\Sigma \nu_i \lg h_i = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad (51,a)$$

Auf Grund des Gesetzes von **Joule** und **Kopp** (S. 263) ist die Summe der Wärmekapazitäten der Gase vor und nach ihrem Zerfall oder ihrer Vereinigung dieselbe. Hieraus folgt, dafs $\Sigma c_i \nu_i = 0$ ist, so dafs das erste Glied der Formel (51, a) verschwindet. Führen wir nun drei neue Konstanten k, a und B ein, die wir durch die Gleichungen

$$\Sigma \nu_i k_i = H lg\, k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51, b)$$

$$\Sigma \nu_i a_i = - H lg\, a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51, c)$$

$$2\,\nu = lg\, \frac{k}{B} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51, d)$$

definieren. Dividieren wir ferner die Gleichung (51, a) durch HT, so erhalten wir:

$$\Sigma \nu_i lg\, h_i = lg\, k - lg\, \frac{k}{B} + \nu\, lg\, \frac{T}{p} + \frac{1}{T}\, lg\, a,$$

d. h.

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \cdots = B a^{\frac{1}{T}} \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

Dieses ist die berühmte Gibbssche Gleichung, welche die Frage hinsichtlich der Gleichgewichtsbedingungen in einem gasförmigen Medium, in welchem Dissociation erfolgt, löst.

Ist $\nu = \Sigma \nu_i = 0$, so erhalten wir:

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \cdots = B a^{\frac{1}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

Auf Grundlage der Formel (43, d) haben wir in diesem Falle:

$$n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} n_3^{\nu_3} \cdots = B a^{\frac{1}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

Ist $\nu = 0$, so ist das links stehende Produkt unabhängig vom Druck.

Die Gröfse a in (52) und (53) hat eine einfache Bedeutung. Es sei L die Dissociationswärme, welche bei der Zersetzung von ν_1 Gramm-Molekülen Substanz absorbiert wird.

Im Falle des Fehlens von äufserer Arbeit haben wir: $L = \Sigma \Delta U_i = \Sigma (c_i T + a_i) \nu_i = \Sigma a_i \nu_i = - H lg\, a$, da $\Sigma c_i \nu_i = 0$ ist. Folglich ist:

$$lg\, a = - \frac{L}{H} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

d. h. $lg\, a$ ist der Dissociationswärme proportional. Ist die Gröfse a experimentell bestimmt, so giebt uns (55) die Möglichkeit, die Dissociationswärme L zu berechnen.

Nehmen wir an, dafs sich diejenige Substanz, auf welche sich ν_1 bezieht, zersetzt, d. h., dafs ν_1 negativ ist. Man hat hier zwei Fälle zu unterscheiden:

I. $\nu = 0$. Dann haben wir die Formel (54), welche, falls $L > 0$ und folglich $a < 1$ ist, bei $T = 0$ für das Produkt links den Wert Null ergiebt. Folglich ist eine der Gröfsen $n_2, n_3 \ldots$ gleich Null, d. h. sie sind alle gleich Null, da sich bei der Dissociation alle Substanzen bilden müssen; somit ist die Substanz bei $T = 0$ gar nicht dissociiert.

Wenn T wächst, so nehmen auch $n_2, n_3 \ldots$ zu; bei $T = \infty$ strebt das Produkt dem Grenzwerte B zu. Die Dissociation erreicht also nie ihren Grenzwert. Ist $L < 0$ und $a > 1$, so haben wir bei $T = 0$ den Wert $n_1 = 0$ (ν_1 ist negativ); die Dissociation ist eine vollständige; bei $T = \infty$ erreicht die Dissociation ihr Minimum, ist jedoch nicht gleich Null. Also:

Wenn $\nu = 0$ ist, so ist die Dissociation von p unabhängig. Wenn $L > 0$ ist, so ist die Dissociation bei $T = 0$ gleich Null und erreicht bei $T = \infty$ ihr Maximum, ist jedoch keine vollständige. Ist $L < 0$, so ist bei $T = 0$ die Dissociation eine vollständige und erreicht bei $T = \infty$ ihr Minimum, wird jedoch nicht gleich Null.

Nehmen wir als Beispiel die Dissociation von Jodwasserstoff, für den (s. oben) $2\,HJ = H_2 + J_2$, $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, $\nu = 0$ ist; aus Formel (54) ergiebt sich:

$$\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B a^{\frac{1}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (56)$$

Die Versuche von Lemoine bestätigten die Thatsache, dafs die Dissociation dieser Substanz von dem Druck unabhängig ist. Planck hat berechnet, dafs bei $T = \infty$ 29 Proz. unzersetzt bleiben. Ferner findet er auf Grundlage der Formel (55), dafs bei der Zersetzung zweier ($\nu_1 = -2$) Gramm-Moleküle HJ 2650 kleine Kalorien absorbiert werden. Überhaupt ergiebt sich eine vollständige Übereinstimmung mit der Theorie. Die Formel (56) löst die Frage in Betreff der Mengen HJ, H_2 und J_2, welche bei verschiedenen Temperaturen im Gemisch enthalten sind.

II. $\nu > 0$. Die Formel (53) zeigt, dafs die Dissociation von p abhängig ist. Ist $L > 0$, d. h. $a < 1$, so haben wir $n_2 = n_3 = \cdots = 0$ bei $T = 0$ und $n_1 = 0$ bei $T = \infty$. Ist $L < 0$, d. h. $a > 1$, so erhalten wir $n_1 = 0$ bei $T = 0$ und bei $T = \infty$ und ein Minimum der Dissociation für ein gewisses mittleres T. Also:

Wenn $\nu > 0$ ist, so nimmt die Dissociation mit steigendem Druck ab. Ist $L > 0$, so ist bei $T = 0$ die Dissociation gleich Null und ist bei $T = \infty$ eine vollständige. Ist $L < 0$, so ist die Dissociation eine vollständige bei $T = 0$ und bei $T = \infty$; sie erreicht ihr Minimum bei einem gewissen mittleren Werte von T.

Als Beispiele, in denen $\nu > 0$ und $L > 0$ ist, können die Dissociationen $N_2O_4 = 2\,NO_2$ und $J_2 = 2\,J$ dienen, für welche $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 2$, $\nu = 1$ ist. In diesem Falle ergiebt (52):

$$\frac{h_2^2}{h_1} = \frac{n_2^2}{n_1(n_1 + n_2)} = B\,\frac{T}{p}\,a^{\frac{1}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

Die in Bd. I, Kap. VI, § 9 angeführten Tabellen bestätigen die Abnahme der Dissociation mit steigendem Druck p und mit steigender Temperatur. Die Formel (57) wurde auf verschiedenen Wegen von Boltzmann, Jäger u. a. entwickelt.

Berechnen wir nun die Dichtigkeit D des Gemisches und vergleichen wir dieselbe mit der Dichtigkeit δ des nicht dissociierten Gases, indem wir annehmen, wir hätten es mit N_2O_4 zu thun, dessen Dichte $\delta = 1{,}585$ ist. Die Anzahl der im Gemisch enthaltenen Moleküle können wir gleich $n_1 + n_2$ annehmen; wenn bei demselben T und p das gesamte Gas dissociiert wäre, so wäre die Anzahl der Moleküle gleich $2n_1 + n_2$. Hieraus erhellt, dafs $D:\delta = (2n_1 + n_2):(n_1 + n_2)$ oder $D:\delta = (2p_1 + p_2):(p_1 + p_2) = (p + p_1):p$ ist, da nach Formel (43, b) die Drucke p_i proportional n_i sind. Aus demselben Grunde können wir statt (57) schreiben:

$$\frac{p_2^2}{p_1} = B' \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

Aus der oben niedergeschriebenen Proportion erhalten wir p_1 und sodann auch $p_2 = p - p_1$:

$$p_1 = \frac{D - \delta}{\delta}\, p, \qquad p_2 = \frac{2\delta - D}{\delta}\, p.$$

Substituieren wir diese Ausdrücke in (58), logarithmieren wir und fügen wir zu dem konstanten Gliede $lg\,p$ hinzu, so erhalten wir folgende, die Beziehungen zwischen D und T ausdrückende Formel:

$$lg \frac{(2\delta - D)^2}{D - \delta} = A + \frac{B}{T} + C\, lg\, T \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

Gibbs fand, dafs die beobachteten D mit dieser Formel vollkommen übereinstimmen. E. und L. Natanson bestimmten die Gröfse $k = c_p : c_v$ für das von ihnen untersuchte Gas (NO_2), indem sie die Methode von Kundt (Bd. II) benutzten, und fanden, dafs k mit zunehmender Dichtigkeit abnimmt, was mit der Voraussetznng der Polymerisation des Moleküls bei sinkender Temperatur übereinstimmt. Auch Pochettino (1899) hat die Dissociation dieses Gases untersucht. Für die Dissociation $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ haben wir: $\nu = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, $\nu = 1$ und folglich die Gleichgewichtsbedingung:

$$\left.\begin{aligned} \frac{n_2 n_3}{n_1} &= C \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}} \\ \text{oder:} \qquad \frac{p_2 p_3}{p_1} &= C' \frac{T}{p} a^{\frac{1}{T}} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

wo a durch die Formel (55) bestimmt wird. Auch für diese Verbindung (sowie auch für einige andere) fand Gibbs eine vollkommene

Übereinstimmung der bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Dichtigkeiten mit den theoretisch ermittelten.

§ 11. Gegenseitige Diffusion der Gase. Auf S. 545 war darauf hingewiesen, dafs bei der gegenseitigen Diffusion der Gase eine Zunahme der Entropie erfolgt. Jetzt können wir leicht die Differenz $S - S_0$ der Entropien nach und vor der Diffusion berechnen. Für die Gröfse S haben wir die Formeln (47, a) oder (47, b). Vor der Diffusion ist jedes Gas von den übrigen getrennt und befindet sich unter dem Druck p; wir erhalten daher seine Entropie, wenn wir in dem entsprechenden Gliede der Summe (47, b) $p_i = p$ oder in (47, a) $h_i = 1$ setzen. Somit ist:

$$S_0 = \Sigma n_i \left(c_i \, lg \, T + H \, lg \, \frac{T}{p} + k_i\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (61)$$

Subtrahieren wir (61) von (47, a), so finden wir:

$$S - S_0 = - \Sigma n_i \, lg \, h_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

Es ist dieses ein positiver Wert, da alle h_i, s. (43, d), echte Brüche sind. Die Formel (62) kann sich offenbar nur auf chemisch ungleichartige Gase beziehen, denn für chemisch gleichartige Gase müssen wir haben $S = S_0$. Somit ist die Zunahme der Entropie bei der Diffusion ein Zeichen der chemischen Ungleichartigkeit der Gase. Diese Zuuahme ist von der Natur der Gase völlig unabhängig, wenn diese nur ungleichartig sind. Hieraus folgert Planck scharfsinnig, dafs die „chemische Differenz“ zweier Gase nicht als eine sich kontinuierlich ändernde und bis Null abnehmende Gröfse dargestellt werden kann. Es ist dieses eine diskontinuierliche Gröfse, während die „physikalischen Differenzen“ verschiedener Körper stets als kontinuierlich sich ändernde Gröfsen dargestellt werden können. Darin besteht ein tiefer Unterschied zwischen den physikalischen und den chemischen Eigenschaften einer Substanz.

In neuester Zeit hat Schiller (1904) in einer interessanten Arbeit das hier Dargelegte zu widerlegen gesucht. Wir müssen also diese Frage bis auf weiteres als offen ansehen.

§ 12. Der Druck der strahlenden Energie und das Gesetz von Stefan. Zu den interessantesten Anwendungen der Thermodynamik auf solche Erscheinungen, die wir bereits betrachtet haben, gehört die Anwendung derselben auf die Erscheinungen der strahlenden Energie. Grundlegend waren hier die Arbeiten von Bartoli (1876), Boltzmann (1884), Galitzin (1892), Wien (1894) und Planck (1897). In diesen Arbeiten ist eine grofse Reihe verschiedenartiger Fragen behandelt worden. Bartoli war der erste, welcher das Vor-

handensein eines Strahlendrucks (Bd. II) aus thermodynamischen Erwägungen herleitete. Acht Jahre später zeigte Boltzmann, dafs das Stefansche Gesetz (Bd. II) sich mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ableiten läfst, wenn man für die Gröfse des Strahlendrucks denjenigen Wert annimmt, welchen die Maxwellsche elektromagnetische Theorie des Lichtes ergiebt. Den Boltzmannschen Beweis vervollständigten Galitzin und Wien. Letzterer ging aber noch viel weiter, indem er jene Strahlungsgesetze ableitete, welche wir in Bd. II als die Wienschen Gesetze kennen gelernt haben. Endlich hat Planck in einer langen Reihe tiefgehender Untersuchungen die Theorie der Strahlungserscheinungen in hohem Grade erweitert.

Hier müssen wir uns mit den allerersten Elementen begnügen, indem wir nur den Strahlendruck und die Ableitung des Stefanschen Gesetzes betrachten.

Ein Hohlraum, dessen Volumen v ist, sei von festen Wänden umgeben, deren absolute Temperatur T ist. Der Raum soll leer, d. h. nur von Äther erfüllt sein. Innerhalb dieses Raumes sind nun die verschiedenartigsten Strahlungszustände denkbar, welche sich durch Richtung der Strahlen, Richtung der Schwingungen und Verteilung der Wellenlängen λ voneinander unterscheiden. Diese denkbaren Strahlungszustände sind charakterisiert durch den verschiedenen Grad der in dem Raume v herrschenden Ordnung oder Unordnung. Eine vollkommen geordnete Strahlung hätten wir z. B., wenn der Raum v nur stehende Wellen enthalten würde; einen hohen Grad von Ordnung besäfse die Strahlung auch in dem Falle, wenn überall die gleiche Schwingungszahl, also auch die gleiche Wellenlänge λ vorhanden, die Strahlung also eine vollkommen monochromatische wäre.

Bei der Bewegung einer sehr grofsen Zahl von Molekülen, ist nun, wie wir sahen, die völlig ungeordnete Bewegung die wahrscheinlichste. Sie entspricht der Wärmebewegung und jede andere, weniger ungeordnete Bewegung hat die Tendenz in die völlig ungeordnete Wärmebewegung überzugehen; diese Tendenz zum wahrscheinlichsten Zustande ist eben nichts anderes, als die Tendenz zum Zustande der maximalen Entropie.

Völlig analog verhält es sich mit dem Strahlungszustande in dem Raume v. Jeder Zustand besitzt einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit und einen gewissen Grad von Ordnung. Der vollkommen ungeordnete Strahlungszustand besitzt den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit. Jeder andere Zustand hat die Tendenz in diesen wahrscheinlichsten überzugehen. Es existiert also ein ganz bestimmter Strahlungszustand, der sich in dem Raume v von selbst herstellt. Er ist vollkommen ungeordnet, alle Richtungen im Raume spielen die gleiche Rolle, d. h. alle möglichen Fortpflanzungsrichtungen und alle möglichen Schwingungsrichtungen kommen gleich

oft vor. Und es läfst sich eine Gröfse, die Entropie der Strahlung, definieren, welche bei diesem speziellen Strahlungszustande ihren maximalen Wert erreicht. Die in der Volumeneinheit enthaltene strahlende Energie

$$\psi(T)$$

ist eine Funktion der Temperatur T. Alle Wellenlängen λ sind in dieser Strahlung enthalten; doch ist die Energie $\psi(T)$ dabei auf eine ganz bestimmte Weise unter den unendlich vielen monochromatischen Strahlungen verteilt. Das Gesetz dieser Verteilung ist nichts anderes als das in Bd. II betrachtete Strahlungsgesetz des absolut schwarzen Körpers.

Wir wollen nun zeigen, dafs die Strahlung auf die Wände des Raumes v einen Druck ausüben mufs. Es möge jetzt v der innere Raum eines Cylinders sein, den wir uns mit vertikaler Achse aufgestellt denken. Die innere Oberfläche der Seitenwände sei vollkommen spiegelnd. Die obere Grundfläche A werde durch einen vollkommen schwarzen Körper von der Temperatur T_1, die untere D durch einen solchen von der Temperatur T_2 gebildet, und es sei $T_1 > T_2$. Innerhalb des Cylinders befinden sich zwei Querwände B und C, die von beiden Seiten vollkommen spiegeln und, ebenso wie auch die Seitenwände des Cylinders, für Wärme absolut undurchlässig sind. Die Wände B und C können seitswärts herausgeschoben werden, oder es können Öffnungen in ihnen geschlossen und geöffnet werden. Die Wand B befindet sich oben, ganz nahe an der Grundfläche A. Die untere Querwand C kann wie ein Stempel gehoben und gesenkt werden.

Es sei zum Anfang B eingesetzt, C herausgenommen, so dafs der ganze Cylinder von B bis D mit der strahlenden Energie $\psi(T_2)$ erfüllt ist. Wir schieben nun C ganz unten ein, nehmen B heraus und heben den Stempel C bis fast zur Berührung mit A. Die ganze den Cylinder erfüllende Energiemenge wird hierbei von dem schwarzen Körper A absorbiert und in Wärme verwandelt. Nun schieben wir wiederum B ein und nehmen C heraus; dadurch wird der Anfangszustand wieder hergestellt. Durch erneutes Einschieben von C ganz unten, Herausnehmen von B und Heben von C können wir eine neue Energiemenge durch den Körper A absorbieren und und in Wärme verwandeln lassen. Durch diese Manipulation können wir also Wärme dem kälteren Körper D entnehmen und zu dem wärmeren A überführen.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist ein solcher Übergang nur dann möglich, wenn er durch einen gleichzeitig verlaufenden positiven Prozefs kompensiert wird. Der einzige bei den obigen Manipulationen mögliche Prozefs dieser Art wäre eine beim Heben des Stempels C ausgeführte Arbeit. Eine solche Arbeit mufs vorhanden sein, der Stempel mufs also von oben einem gröfseren Druck ausgesetzt sein, als von unten. Hieraus folgt, dafs die strahlende

Energie, die sich auf beiden Seiten des Stempels C befindet, auf diesen einen Druck ausübt und dafs dieser Druck mit steigender Temperatur wächst.

Durch die im Bd. II beschriebenen Versuche von Lebedew und von Nichols und Hull ist die Existenz des Strahlendruckes experimentell bewiesen worden.

Die Maxwellsche elektromagnetische Theorie des Lichtes führt zu dem Resultat, dafs bei senkrechtem Auffallen der Strahlen auf eine schwarze Oberfläche der Druck gleich $\psi(T)$ sein mufs, d. h. gleich der Energie der Volumeneinheit. Ist die Oberfläche vollkommen spiegelnd, so ist der Druck doppelt so grofs. Ist der Strahlungszustand ein vollkommen ungeordneter, so fallen die Strahlen unter allen möglichen Richtungen auf die Oberfläche. Boltzmann zeigte durch eine sehr einfache Rechnung (ähnlich der im Bd. II gegebenen Berechnung des Gasdruckes durch Clausius), dafs der Druck in diesem Falle gleich $\frac{1}{3}\psi(T)$ sein müsse.

Wir wollen nun das Stefansche Gesetz ableiten; dasselbe besagt, dafs die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers proportional ist der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Nun sahen wir aber, dafs diese Strahlung identisch ist mit derjenigen Strahlung, die sich in einem allseitig geschlossenen Raume von selbst herstellt, und deren Energiedichte wir mit $\psi(T)$ bezeichnet haben. Es ist also zu beweisen, dafs

$$\psi(T) = C\,T^4 \quad \text{. . . . .} \quad (63)$$

ist. Wir denken uns wiederum einen Cylinder, in welchem ein beweglicher Stempel sich befindet; es sei v das Volumen zwischen Stempel und Boden des Cylinders; T die absolute Temperatur der den Cylinder erfüllenden Strahlung, d. h. die Temperatur des eine genau gleiche Strahlung äufsernden absolut schwarzen Körpers. Die in der Volumeneinheit enthaltene strahlende Energie sei gleich $\psi(T)$; die gesamte Energie U ist also gleich $U = \psi v$. Es finde nun eine unendlich kleine Zustandsänderung statt, wobei das Volumen v durch Verschiebung des Stempels sich um dv ändert; die von dem Strahlendruck hierbei geleistete Arbeit dr ist gleich $\frac{1}{3}\psi\,dv$, da, wie wir sahen, der Druck auf die Flächeneinheit gleich $\frac{1}{3}\psi$ ist. Messen wir Wärme und Energie in mechanischen Einheiten, so haben wir

$$dQ = dU + dr = d(\psi v) + \tfrac{1}{3}\psi\,dv = v\,d\psi + \tfrac{4}{3}\psi\,dv \quad . \quad (64)$$

Hier ist ψ eine Funktion der Temperatur T und ist unabhängig von v. Für den Fall einer isothermischen Ausdehnung von $v = v_1$ bis $v = v_2$ erhalten wir offenbar

$$Q = \tfrac{4}{3}\psi(v_2 - v_1) \quad \text{. . . . .} \quad (65)$$

Bei adiabatischer Änderung ist $dQ = 0$ und wir erhalten

$$v\,d\psi + \tfrac{4}{3}\psi\,dv = 0$$

$$\frac{d\psi}{\psi} + \frac{4}{3}\frac{dv}{v} = 0$$

$$\psi\,v^{\frac{4}{3}} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (66)$$

Durch diese **merkwürdige Gleichung** sind Strahlendruck und Volumen bei adiabatischer Zustandsänderung verbunden. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist $dQ : T$ das vollständige Differential der Entropie S. Es ist also

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{v}{T}\,d\psi + \frac{\frac{4}{3}\psi}{T}\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (67)$$

also

$$\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial v} = \frac{\partial\left(\frac{\frac{4}{3}\psi}{T}\right)}{\partial\psi},$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\frac{4}{3}}{T} - \frac{\frac{4}{3}\psi}{T^2}\frac{dT}{d\psi}$$

$$T = 4\psi\frac{dT}{d\psi}$$

$$\frac{d\psi}{\psi} = 4\frac{dT}{T}$$

d. h.

$$\psi = C\,T^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

wo C eine Konstante ist. Somit ist das Stefansche Strahlungsgesetz bewiesen.

Setzen wir (68) in (66), so erhalten wir für die adiabatische Zustandsänderung

$$T\,v^{\frac{1}{3}} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

(66) und (69) erinnern lebhaft an die Gleichungen

$$p\,v^k = Const$$
$$T\,v^{k-1} = Const$$

für adiabatische Zustandsänderungen von Gasen, in denen $k = c_p : c_v$ ist. In (66) und (69) steht $\frac{4}{3}$ statt k. Aus (68) folgt $T = b\,\psi^{\frac{1}{4}}$, *w* $b = C^{-\frac{1}{4}}$ eine neue Konstante ist. Setzen wir dies in (67) ein, so erhalten wir

$$dS = d\left(\frac{4}{3b}\,v\,\psi^{\frac{3}{4}}\right) = d\left(\tfrac{4}{3}\,C\,v\,T^3\right)$$

und hieraus für die Entropie der Strahlung

$$S = Const + \frac{4}{3b}\,v\,\psi^{\frac{3}{4}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (70)$$

$$S = Const + \tfrac{4}{3}\,C\,v\,T^3 . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (71)$$

Neuere Ableitungen dieser und weiterer Formeln rühren her von Michelson (in Moskau), Kohl (1902), Buckingham (1903) und Pellat (1902).

Litteratur.

Zu § 1.

Bakker: Zeitschr. phys. Chem. **14**. 671. 1894; **17**. 171. 1895; Journ. de phys. (3) **7**. 152. 1898.
Carré: Journ. de phys. 1898. p. 718.
Pellat: Journ. de phys. 1898. p. 130.
Joule: Phil. Mag. (3) **26**. 369. 1845.
Regnault: Compt. rend. **36**. 676. 1853.
Hirn: Théorie mécanique de la chaleur. 2. Aufl. **1**. 51.
Zeuner: Technische Thermodynamik. Leipzig 1887. **1**. 142.

Zu § 2.

Thomson and Joule: Phil. Trans. **143**. 357. 1853; **144**. 321. 1854; **152**. 579, 1862.
Natanson: W. A. **31**, 502. 1887.
Schiller: Journ. de phys.-chem. Ges. (russ.) **22**. 119. 1890; W. A. **40**. 149. 1890.
Jochmann: Schlömilchs Zeitschr. f. Phys. u. Math. **5**. 106. 109. 1860.
Boltzmann: W. A. **53**, 948, 1894.
Lehfeldt: Phil. Mag. (5) **45**. 363, 1898.
Callendar: Phil. Mag. (6) **5**. 48, 1903.
Leduc: Compt. rend. **128**, 88. 1899.
Love: Phil. Mag. (5) **48**, 106, 1899.
Buckingham: Phil. Mag. (6) **6**, 518. 1903.
Bevan: Cambr. Proc. **12**, 127, 1903.
Rose-Innes: Phil. Mag. (5) **45**, 227, 1898; **50**. 251, 1900; (6). **2**. 130, 1901; **6**, 353, 1903.
Witkowski: Rozpravy der Krakauer Akad. **35**, 247. 1898.
Olszewski: Krakauer Protokolle 1901, S. 453: D. A. **7**. 818, 1902; Phil. Mag. (6) **3**, 535, 1902.

Zu § 4.

Gibbs: Thermodynamische Studien, S. 258.
Van der Waals: Zeitschr. phys. Chem. **13**, 657, 1894.
Duhem: Compt. rend. **102**, 1548, 1886.
R. v. Helmholtz: W. A. **27**, 508, 1886.
Warburg: W. A. **28**, 394, 1886.
Stefan: W. A. **29**, 655, 1886.
v. Lang: Wien. Ber. **99**, IIa, 809, 1891
Einstein: D. A. **4**, 513, 1901.
Bakker: Zeitschr. f. phys. Chemie **28**, 708, 1899.

Zu § 6.

Mache: Wien. Ber. **110**, 176, 1901.

Zu § 7.

Bartoli e Stracciati: Nuovo Cim. (3) **36**, 127, 1894.
Dieterici: W. A. **57**, 333, 1896.

Zu § 8.

Drecker: W. A. **20**, 870, 1883.
Joule: Phil. Trans. **149**, 133, 1859; Phil. Mag. (4) **15**, 17, 1858.
Creelmann and Crocket: Proc. R. Soc. Edinb. **13**, 311, 1884.
Burton and Marshall: Proc. R. Soc. **50**, 130, 1891.

Zu § 9.

Joule: Phil. Trans. **149**, 91, 1859.
Edlund: Pogg. Ann. **126**, 539, 1865.
Dahlander: Pogg. Ann. **145**, 147, 1872.
Haga: W. A. **15**, 1, 1882.
Benton: Phys. Rev. **16**, 11, 1903.
Andersson: Diss. Upsala, 1898 (Beiblätter **22**, 832, 1898).
Wassmuth: Wien. Ber. **97**, 52, 1888; **98**, 1393, 1889; **111**, 1012, 1902; **112**, 578, 1903; D. A. **11**, 146, 1903; **13**, 182, 1904; Boltzmann, Jubelb. 1904, S. 555.

Zu § 10 und 11.

Gibbs: Thermodynamische Studien, Leipzig 1892; Trans. Connect. Acad. **3**, 218, 1876; Sill. Journ. **18**, 277, 371, 1879.
Planck: W. A. **31**, 562, 1886; **31**, 189, 1887; **32**, 462, 1887; Thermodynamik, Leipzig 1897, S. 196—210.
Riecke: W. A. **42**, 483, 1892; **53**, 385, 1894.
Horstmann: Berl. Ber. 1869, S. 137; Lieb. Ann. **170**, 192, 1873.
Duhem: Potentiel thermodynamique, p. 43.
Lemoine: Ann. chim. et phys. (5) **12**, 145, 1877.
Natanson: W. A. **24**, 454, 1885; **27**, 606, 1886.
Pochettino: Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **8**, I, 1899; Nuovo Cim. (4) **9**, 450, 1899.
Schiller: Boltzmann, Jubelband 1904, S. 350.

Zu § 12.

Bartoli: Sopra i movimenti drodotti della luce e dal calore, Florenz 1876; N. Cim. (3) **15**, 193, 1884; Exners Repert. **22**, 33, 1884.
Koláček: W. A. **39**, 254, 1890.
Boltzmann: W. A. **22**, 31, 291, 1884.
Galitzin: W. A. **47**, 479, 1892.
W. Wien: W. A. **52**, 132, 1894; Rapports présentés au Congr. internat. **2**, 23, 1900; D. A. **3**, 534, 1900.
Planck: Berl. Ber. 1897, 1898, 1899, 1901; D. A. **1**, 69, 1900; **4**, 553, 1901; **6**, 818, 1901.
Kohl: D. A. **8**, 575, 1902.
Buckingham: Phys. Rev. **17**, 277, 1903.
Pellat: Journ. de phys. 1903, p. 484.
Michelson: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 155, 1902; Fisitscheskoje Obosrenije **2**, 165, 231, 273, 1901.

Zehntes Kapitel.

Übergang aus dem festen Zustande in den flüssigen und umgekehrt. Anwendung der Thermodynamik auf den allgemeinen Fall des Übergangs einer Substanz aus einem Zustande in den anderen.

§ 1. Allgemeine Bemerkungen. Phase. In den vorhergehenden Kapiteln haben wir den gewöhnlichen Begriff des „Zustandes" einer Substanz erweitert, indem wir diesen Zustand durch die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften der Substanz bestimmten und unter Änderung des Zustandes die Änderung, sei es auch nur einer der Gröfsen verstanden, durch welche diese physikalischen Eigenschaften definiert werden, wie z. B. der Temperatur, des Volumens u. s. w. Wir werden jetzt der Kürze wegen unter Zustandsänderung eines Körpers wiederum im engeren Sinne des Wortes den Übergang des Körpers aus einem der drei Aggregatzustände, dem festen, flüssigen oder gasförmigen, in einen anderen verstehen. In diesem Kapitel werden wir speziell den Übergang einer Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand, und umgekehrt, behandeln, d. h. die Erscheinungen des Schmelzens und des Erstarrens, wobei wir uns auf die Fälle beschränken, in denen die Übergänge durch die Änderung der Temperatur oder des Druckes hervorgerufen werden. Den interessanten Fall, in dem der Übergang durch gegenseitige Berührung der Substanzen bewirkt wird, d. h. die Lösungserscheinungen, werden wir speziell im letzten Kapitel besprechen.

Bei den Erscheinungen des Übergangs eines Körpers aus einem Zustande in den anderen haben wir es übrigens auch mit der Berührung physikalisch verschiedenartiger, wenngleich ihrer chemischen Zusammensetzung nach gleicher Körper zu thun. Wir wollen uns hier näher mit dem Begriff der „Phase" bekannt machen, welcher von Gibbs eingeführt wurde, und den wir bereits mehrfach benutzten. Wenn wir mehrere sich berührende Substanzen oder, wie man zu sagen pflegt, ein System (oder Komplex) von Stubstanzen haben, so wird jede Substanz, welche aus diesem System auf rein mechanischem Wege entfernt werden kann, Phase genannt. Schwimmt Eis in Wasser, so haben wir vor uns zwei Phasen: eine feste und eine flüssige; befindet sich über ihnen noch Dampf so ist dies die dritte Phase. Die Lösung einer Substanz in einer anderen

stellt eine Phase dar, denn die Bestandteile einer solchen Lösung können nicht auf mechanischem Wege von einander getrennt werden. Eine ungesättigte Lösung und über derselben befindlicher Dampf stellen zwei Phasen dar. Eine gesättigte Salzlösung mit einem Überschufs von ungelöstem Salz und über diesen befindlicher Dampf stellen drei Phasen dar. Bei Abkühlung einer Lösung können sich vier Phasen ergeben: Salz, Eis, Lösung und Dampf.

Viele feste Körper gehen beim Erwärmen in den flüssigen Zustand über; diese Erscheinung nennt man Schmelzen; die Temperatur t, bei welcher diese Erscheinung erfolgt, heifst Schmelzpunkt. Bei dieser Temperatur findet im allgemeinen auch der umgekehrte Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen statt, wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird; auf diese Weise ist der Erstarrungspunkt (in manchen Fällen spricht man vom Gefrierpunkt) mit dem Schmelzpunkt identisch. Wir werden übrigens sehen, dafs zwischen diesen beiden Übergängen ein wichtiger Unterschied besteht: es ist nämlich äufserst schwierig, einen festen Körper über den Schmelzpunkt hinaus zu erwärmen, ohne dafs der Körper schmilzt; ein flüssiger Körper kann dagegen unter gewissen Bedingungen verhältnismäfsig leicht bedeutend unter die Temperatur des Erstarrens abgekühlt werden, ohne dafs der Körper hierbei in den festen Zustand übergeht. Diese Erscheinung nennt man die Unterkühlung der Flüssigkeiten.

Die Schmelztemperatur t hängt von dem Drucke p ab, unter dem sich die Substanz befindet, so dafs man schreiben kann

$$t = F(p) \quad \dots\dots\dots\dots \quad (1)$$

oder umgekehrt

$$p = f(t) \quad \dots\dots\dots\dots \quad (2)$$

Diese Abhängigkeit ist übrigens nicht sehr scharf ausgesprochen, d. h. die Schmelztemperatur t ändert sich nur wenig, selbst bei relativ bedeutenden Änderungen des Druckes p.

Wenn einem festen Körper ununterbrochen Wärme zugeführt wird, so steigt seine Temperatur bis zum Schmelzpunkte und bleibt dann konstant, solange sich der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand vollzieht. Dieser Übergang erfolgt niemals plötzlich, sondern dauert einige Zeit, je nach der Menge der festen Substanz und der Geschwindigkeit, mit welcher die Wärme derselben zuströmt. Nachdem die ganze Substanz geschmolzen ist, beginnt die Temperatur der bereits flüssigen Masse wiederum zu steigen. Die während des Schmelzens zuströmende Wärme, welche keine Temperaturerhöhung bewirkt, wird fast ausschliefslich zu innerer Arbeit, zur Vergröfserung der potentiellen Energie der Substanz verbraucht; die geringe äußere Arbeit können wir vernachlässigen. Beim Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen macht sich die umgekehrte Erscheinung

bemerkbar, die Abkühlung der Flüssigkeit hört auf, wenn der Er-
starrungspunkt erreicht ist und die Erstarrung allmählich beginnt;
während dieser letzteren bleibt die Temperatur konstant. Ein Teil der
potentiellen Energie der flüssigen Masse geht in Wärmeenergie über,
welche den durch das fortdauernde Ausströmen von Wärme ver-
ursachten Verlust deckt. Die Abnahme der Temperatur beginnt von
neuem, sobald die ganze Masse in den festen Zustand übergegangen
ist. Die beim Schmelzen absorbierte oder beim Erstarren
abgegebene Wärme, welche der ersteren gleich ist, heifst
latente Schmelz- oder Erstarrungswärme; wir wollen dieselbe
mit ϱ bezeichnen. Gewöhnlich wird sie auf die Gewichtseinheit
der Substanz bezogen. Wir werden sie auf 1 kg beziehen und in
grofsen Kalorien ausdrücken. Die latente Wärme ϱ hängt von der
Temperatur t ab, bei welcher der Übergang der Substanz aus einem
Zustande in den anderen erfolgt, oder von demjenigen Drucke p, unter
welchem sich die Substanz während des Überganges befindet; man kann
also schreiben

$$\varrho = \varphi(t) \qquad (3)$$

oder

$$\varrho = \varphi_1(p) \qquad (4)$$

Die anfangs gleichmäfsige Zunahme der Temperatur des festen Körpers, das plötzliche Aufhören dieser Zunahme, die völlige Konstanz der Temperatur während der ganzen Dauer des Schmelzens, schliefslich der plötzliche Wiedereintritt einer gleichmäfsigen Temperaturzunahme — wenngleich mit anderer Geschwindigkeit — alle diese Erscheinungen stellen das ideale Bild des Schmelzprozesses dar, welcher nur bei dem Schmelzen krystallinischer Körper beobachtet wird. Selbstverständlich wird hierbei ein gleichmäfsiges Zuströmen der Wärme vorausgesetzt. Für solche krystallinische Körper haben die Gröfsen t und ϱ eine vollkommen bestimmte Bedeutung. Beim Schmelzen nicht-krystallinischer Körper, z. B. von Eisen, Glas u. s. w. ändert sich das Bild. Vor allem macht sich eine Verzögerung der Temperaturzunahme vor der Erreichung des Schmelzpunktes bemerkbar; letzterer wird indes genügend scharf bestimmt durch eine andauernde Konstanz der Temperatur während des Schmelzens. Hierbei bemerkt man, dafs der Körper vor dem Beginn des Schmelzens weich wird und gewissermafsen allmählich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Für derartige Körper verliert der Begriff der latenten Wärme seine völlig bestimmte Bedeutung. Die Vergröfserung der inneren Arbeit und folglich auch die Absorption der latenten Wärme tritt früher ein, als der wahrnehmbare Übergang in den flüssigen Zustand; dabei mufs offenbar auch diejenige Wärme, welche zum Erweichen des Körpers verbraucht wird, zur latenten Wärme gerechnet werden.

Bei vielen Körpern erfolgt der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand so allmählich, dafs er sich bei Erwärmung dieser Körper nur in zuerst verzögerter, dann aber wieder beschleunigter Erwärmung bemerkbar macht. Einen bestimmten Schmelzpunkt giebt es in diesem Falle nicht, wenn man nicht etwa als solchen denjenigen Punkt annehmen will, bei welchem die Temperaturänderung am langsamsten vor sich geht.

§ 2. Der Tammannsche feste Körper. Schmelzpunkt. Der im vorigen Paragraphen geschilderte verschiedenartige Verlauf der Temperaturänderung, welcher beim Erwärmen eines festen Körpers beobachtet wird, in Verbindung mit anderen Umständen, von denen später die Rede sein wird, führte Tammann zu der Vorstellung, dafs nur Krystalle feste Körper sind, d. h., dafs sich nur in Krystallen der Stoff in einem Zustande befindet, der sich wesentlich von dem flüssigen und gasförmigen unterscheidet. Das Wesentliche dieses Unterschiedes besteht nun darin, dafs in Flüssigkeiten und Gasen die Materie sich im Zustande vollkommener Unordnung befindet und daher die physikalischen Gröfsen sämtlich skalarer Natur sind; bei den Krystallen ist dagegen die Materie in einem nach Raumgittern (Bd. I) vollkommen geordneten Zustande; hier haben viele physikalische Gröfsen die Eigenschaften von Vektoren. In den amorphen Körpern ist die Substanz wie in den flüssigen und gasförmigen im völlig ungeordneten Zustande. Es sind also allein die Krystalle, welche sich wesentlich von den Körpern im flüssigen, gasförmigen und amorphen Zustande unterscheiden und einen besonderen Zustand der Materie, nämlich den festen repräsentieren.

In einer Reihe klassischer Untersuchungen hat nun Tammann diesen Schlufs theoretisch und vor allem experimentell begründet. Wir werden diese Arbeiten später genauer besprechen, doch wollen wir schon hier einiges vorausnehmen.

Wir haben mehrfach erwähnt, dafs oberhalb der kritischen Temperatur ein Gas nicht mehr verflüssigt werden kann. Bei dieser Temperatur werden die Volumina von Flüssigkeit und Gas untereinander gleich, d. h. es findet ein kontinuierlicher Übergang statt zwischen Gas und Flüssigkeit, wobei auch die latente Verdampfungswärme gleich Null wird. Ein ebenso kontinuierlicher Übergang kann zwischen flüssigem und amorphem Zustande stattfinden, wenn die Flüssigkeit bei ihrer Abkühlung nicht krystallisiert, sondern sich „unterkühlen" läfst, dabei allmählich immer dicker und zuletzt glashart wird. Dagegen kann nie ein kontinuierlicher Übergang vom flüssigen oder amorphen Zustande zum krystallinischen stattfinden und ebensowenig ein kontinuierlicher Übergang von einer krystallinischen Form zur anderen in den Fällen, wo Polymorphie (Bd. I) vorliegt.

handensein eines Strahlendrucks (Bd. II) aus thermodynamischen Erwägungen herleitete. Acht Jahre später zeigte Boltzmann, dafs das Stefansche Gesetz (Bd. II) sich mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ableiten läfst, wenn man für die Gröfse des Strahlendrucks denjenigen Wert annimmt, welchen die Maxwellsche elektromagnetische Theorie des Lichtes ergiebt. Den Boltzmannschen Beweis vervollständigten Galitzin und Wien. Letzterer ging aber noch viel weiter, indem er jene Strahlungsgesetze ableitete, welche wir in Bd. II als die Wienschen Gesetze kennen gelernt haben. Endlich hat Planck in einer langen Reihe tiefgehender Untersuchungen die Theorie der Strahlungserscheinungen in hohem Grade erweitert.

Hier müssen wir uns mit den allerersten Elementen begnügen, indem wir nur den Strahlendruck und die Ableitung des Stefanschen Gesetzes betrachten.

Ein Hohlraum, dessen Volumen v ist, sei von festen Wänden umgeben, deren absolute Temperatur T ist. Der Raum soll leer, d. h. nur von Äther erfüllt sein. Innerhalb dieses Raumes sind nun die verschiedenartigsten Strahlungszustände denkbar, welche sich durch Richtung der Strahlen, Richtung der Schwingungen und Verteilung der Wellenlängen λ voneinander unterscheiden. Diese denkbaren Strahlungszustände sind charakterisiert durch den verschiedenen Grad der in dem Raume v herrschenden Ordnung oder Unordnung. Eine vollkommen geordnete Strahlung hätten wir z. B., wenn der Raum v nur stehende Wellen enthalten würde; einen hohen Grad von Ordnung besäfse die Strahlung auch in dem Falle, wenn überall die gleiche Schwingungszahl, also auch die gleiche Wellenlänge λ vorhanden, die Strahlung also eine vollkommen monochromatische wäre.

Bei der Bewegung einer sehr grofsen Zahl von Molekülen, ist nun, wie wir sahen, die völlig ungeordnete Bewegung die wahrscheinlichste. Sie entspricht der Wärmebewegung und jede andere, weniger ungeordnete Bewegung hat die Tendenz in die völlig ungeordnete Wärmebewegung überzugehen; diese Tendenz zum wahrscheinlichsten Zustande ist eben nichts anderes, als die Tendenz zum Zustande der maximalen Entropie.

Völlig analog verhält es sich mit dem Strahlungszustande in dem Raume v. Jeder Zustand besitzt einen gewissen Grad von Wahrscheinlichkeit und einen gewissen Grad von Ordnung. Der vollkommen ungeordnete Strahlungszustand besitzt den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit. Jeder andere Zustand hat die Tendenz in diesen wahrscheinlichsten überzugehen. Es existiert also ein ganz bestimmter Strahlungszustand, der sich in dem Raume v von selbst herstellt. Er ist vollkommen ungeordnet, alle Richtungen im Raume spielen die gleiche Rolle, d. h. alle möglichen Fortpflanzungsrichtungen und alle möglichen Schwingungsrichtungen kommen gleich

oft vor. Und es läfst sich eine Gröfse, die Entropie der Strahlung, definieren, welche bei diesem speziellen Strahlungszustande ihren maximalen Wert erreicht. Die in der Volumeneinheit enthaltene strahlende Energie

$$\psi(T)$$

ist eine Funktion der Temperatur T. Alle Wellenlängen λ sind in dieser Strahlung enthalten; doch ist die Energie $\psi(T)$ dabei auf eine ganz bestimmte Weise unter den unendlich vielen monochromatischen Strahlungen verteilt. Das Gesetz dieser Verteilung ist nichts anderes als das in Bd. II betrachtete Strahlungsgesetz des absolut schwarzen Körpers.

Wir wollen nun zeigen, dafs die Strahlung auf die Wände des Raumes v einen Druck ausüben mufs. Es möge jetzt v der innere Raum eines Cylinders sein, den wir uns mit vertikaler Achse aufgestellt denken. Die innere Oberfläche der Seitenwände sei vollkommen spiegelnd. Die obere Grundfläche A werde durch einen vollkommen schwarzen Körper von der Temperatur T_1, die untere D durch einen solchen von der Temperatur T_2 gebildet, und es sei $T_1 > T_2$. Innerhalb des Cylinders befinden sich zwei Querwände B und C, die von beiden Seiten vollkommen spiegeln und, ebenso wie auch die Seitenwände des Cylinders, für Wärme absolut undurchlässig sind. Die Wände B und C können seitwärts herausgeschoben werden, oder es können Öffnungen in ihnen geschlossen und geöffnet werden. Die Wand B befindet sich oben, ganz nahe an der Grundfläche A. Die untere Querwand C kann wie ein Stempel gehoben und gesenkt werden.

Es sei zum Anfang B eingesetzt, C herausgenommen, so dafs der ganze Cylinder von B bis D mit der strahlenden Energie $\psi(T_2)$ erfüllt ist. Wir schieben nun C ganz unten ein, nehmen B heraus und heben den Stempel C bis fast zur Berührung mit A. Die ganze den Cylinder erfüllende Energiemenge wird hierbei von dem schwarzen Körper A absorbiert und in Wärme verwandelt. Nun schieben wir wiederum B ein und nehmen C heraus; dadurch wird der Anfangszustand wieder hergestellt. Durch erneutes Einschieben von C ganz unten, Herausnehmen von B und Heben von C können wir eine neue Energiemenge durch den Körper A absorbieren und und in Wärme verwandeln lassen. Durch diese Manipulation können wir also Wärme dem kälteren Körper D entnehmen und zu dem wärmeren A überführen.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist ein solcher Übergang nur dann möglich, wenn er durch einen gleichzeitig verlaufenden positiven Prozefs kompensiert wird. Der einzige bei den obigen Manipulationen mögliche Prozefs dieser Art wäre eine beim Heben des Stempels C ausgeführte Arbeit. Eine solche Arbeit mufs vorhanden sein, der Stempel mufs also von oben einem gröfseren Druck ausgesetzt sein, als von unten. Hieraus folgt, dafs die strahlende

Energie, die sich auf beiden Seiten des Stempels C befindet, auf diesen einen Druck ausübt und dafs dieser Druck mit steigender Temperatur wächst.

Durch die im Bd. II beschriebenen Versuche von Lebedew und von Nichols und Hull ist die Existenz des Strahlendruckes experimentell bewiesen worden.

Die Maxwellsche elektromagnetische Theorie des Lichtes führt zu dem Resultat, dafs bei senkrechtem Auffallen der Strahlen auf eine schwarze Oberfläche der Druck gleich $\psi(T)$ sein mufs, d. h. gleich der Energie der Volumeneinheit. Ist die Oberfläche vollkommen spiegelnd, so ist der Druck doppelt so grofs. Ist der Strahlungszustand ein vollkommen ungeordneter, so fallen die Strahlen unter allen möglichen Richtungen auf die Oberfläche. Boltzmann zeigte durch eine sehr einfache Rechnung (ähnlich der im Bd. II gegebenen Berechnung des Gasdruckes durch Clausius), dafs der Druck in diesem Falle gleich $\frac{1}{3}\psi(T)$ sein müsse.

Wir wollen nun das Stefansche Gesetz ableiten; dasselbe besagt, dafs die Gesamtstrahlung des absolut schwarzen Körpers proportional ist der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Nun sahen wir aber, dafs diese Strahlung identisch ist mit derjenigen Strahlung, die sich in einem allseitig geschlossenen Raume von selbst herstellt, und deren Energiedichte wir mit $\psi(T)$ bezeichnet haben. Es ist also zu beweisen, dafs

$$\psi(T) = C\,T^4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63)$$

ist. Wir denken uns wiederum einen Cylinder, in welchem ein beweglicher Stempel sich befindet; es sei v das Volumen zwischen Stempel und Boden des Cylinders; T die absolute Temperatur der den Cylinder erfüllenden Strahlung, d. h. die Temperatur des eine genau gleiche Strahlung äufsernden absolut schwarzen Körpers. Die in der Volumeneinheit enthaltene strahlende Energie sei gleich $\psi(T)$; die gesamte Energie U ist also gleich $U = \psi v$. Es finde nun eine unendlich kleine Zustandsänderung statt, wobei das Volumen v durch Verschiebung des Stempels sich um dv ändert; die von dem Strahlendruck hierbei geleistete Arbeit dr ist gleich $\frac{1}{3}\psi\,dv$, da, wie wir sahen, der Druck auf die Flächeneinheit gleich $\frac{1}{3}\psi$ ist. Messen wir Wärme und Energie in mechanischen Einheiten, so haben wir

$$dQ = dU + dr = d(\psi v) + \tfrac{1}{3}\psi\,dv = v\,d\psi + \tfrac{4}{3}\psi\,dv \quad . \quad (64)$$

Hier ist ψ eine Funktion der Temperatur T und ist unabhängig von v. Für den Fall einer isothermischen Ausdehnung von $v = v_1$ bis $v = v_2$ erhalten wir offenbar

$$Q = \tfrac{4}{3}\psi(v_2 - v_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (65)$$

Bei adiabatischer Änderung ist $dQ = 0$ und wir erhalten

$$v\,d\psi + \tfrac{4}{3}\psi\,dv = 0$$

$$\frac{d\psi}{\psi} + \frac{4}{3}\frac{dv}{v} = 0$$

$$\psi\, v^{\frac{4}{3}} = Const \quad \ldots\ldots\ldots \quad (66)$$

Durch diese merkwürdige Gleichung sind Strahlendruck und Volumen bei adiabatischer Zustandsänderung verbunden. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist $dQ : T$ das vollständige Differential der Entropie S. Es ist also

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{v}{T}\,d\psi + \frac{\frac{4}{3}\psi}{T}\,dv \quad \ldots\ldots \quad (67)$$

also

$$\frac{\partial\left(\frac{v}{T}\right)}{\partial v} = \frac{\partial\left(\frac{\frac{4}{3}\psi}{T}\right)}{\partial \psi},$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\frac{4}{3}}{T} - \frac{\frac{4}{3}\psi}{T^2}\frac{dT}{d\psi}$$

$$T = 4\psi\frac{dT}{d\psi}$$

$$\frac{d\psi}{\psi} = 4\frac{dT}{T}$$

d. h.

$$\psi = C\,T^4 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (68)$$

wo C eine Konstante ist. Somit ist das Stefansche Strahlungsgesetz bewiesen.

Setzen wir (68) in (66), so erhalten wir für die adiabatische Zustandsänderung

$$T v^{\frac{1}{3}} = Const \quad \ldots\ldots\ldots \quad (69)$$

(66) und (69) erinnern lebhaft an die Gleichungen

$$p\,v^k = Const$$
$$T v^{k-1} = Const$$

für adiabatische Zustandsänderungen von Gasen, in denen $k = c_p : c_v$ ist. In (66) und (69) steht $\frac{4}{3}$ statt k. Aus (68) folgt $T = b\,\psi^{\frac{1}{4}}$, w $b = C^{-\frac{1}{4}}$ eine neue Konstante ist. Setzen wir dies in (67) ein, so erhalten wir

$$dS = d\left(\frac{4}{3b}\,v\,\psi^{\frac{3}{4}}\right) = d\left(\tfrac{4}{3}\,C\,v\,T^3\right)$$

und hieraus für die Entropie der Strahlung

$$S = Const + \frac{4}{3b}\,v\,\psi^{\frac{3}{4}} \quad \ldots\ldots \quad (70)$$

$$S = Const + \tfrac{4}{3}\,C\,v\,T^3. \quad \ldots\ldots \quad (71)$$

Neuere Ableitungen dieser und weiterer Formeln rühren her von **Michelson** (in Moskau), **Kohl** (1902), **Buckingham** (1903) und **Pellat** (1903).

Litteratur.

Zu § 1.

Bakker: Zeitschr. phys. Chem. **14**, 671, 1894; **17**, 171, 1895; Journ. de phys. (3) **7**, 152, 1898.
Carré: Journ. de phys. 1898, p. 718.
Pellat: Journ. de phys. 1899, p. 100.
Joule: Phil. Mag. (3) **26**, 369, 1845.
Regnault: Compt. rend. **36**, 680, 1853.
Hirn: Théorie mécanique de la chaleur, 2. Aufl., **1**, 52.
Zeuner: Technische Thermodynamik. Leipzig 1887, **1**, 142.

Zu § 2.

Thomson and Joule: Phil. Trans. **143**, 357, 1853; **144**, 321, 1854; **152**, 579, 1862.
Natanson: W. A. **31**, 502, 1887.
Schiller: Journ. de phys.-chem. Ges. (russ.) **22**, 110, 1890; W. A. **40**, 149, 1890.
Jochmann: Schlömilchs Zeitschr. f. Phys. u. Math. **5**, 106, 109, 1860.
Boltzmann: W. A. **53**, 948, 1894.
Lehfeld: Phil. Mag. (5) **45**, 363, 1898.
Callendar: Phil. Mag. (6) **5**, 48, 1903.
Leduc: Compt. rend. **128**, 88, 1899.
Love: Phil. Mag. (5) **48**, 106, 1899.
Buckingham: Phil. Mag. (6) **6**, 518, 1903.
Bevan: Cambr. Proc. **12**, 127, 1903.
Rose-Innes: Phil. Mag. (5) **45**, 227, 1898; **50**, 251, 1900; (6), **2**, 130, 1901; **6**, 353, 1903.
Witkowski: Rozpravy der Krakauer Akad. **35**, 247, 1898.
Olszewski: Krakauer Protokolle 1901, S. 453; D. A. **7**, 818, 1902; Phil. Mag. (6) **3**, 535, 1902.

Zu § 4.

Gibbs: Thermodynamische Studien, S. 258.
Van der Waals: Zeitschr. phys. Chem. **13**, 657, 1894.
Duhem: Compt. rend. **102**, 1548, 1886.
R. v. Helmholtz: W. A. **27**, 508, 1886.
Warburg: W. A. **28**, 394, 1886.
Stefan: W. A. **29**, 655, 1886.
v. Lang: Wien. Ber. **99**, IIa, 809, 1891
Einstein: D. A. **4**, 513, 1901.
Bakker: Zeitschr. f. phys. Chemie **28**, 708, 1899.

Zu § 6.

Mache: Wien. Ber. **110**, 176, 1901.

Zu § 7.

Bartoli e Stracciati: Nuovo Cim. (3) **36**, 127, 1894.
Dieterici: W. A. **57**, 333, 1896.

Zu § 8.

Drecker: W. A. **20**, 870, 1883.
Joule: Phil. Trans. **149**, 133, 1859; Phil. Mag. (4) **15**, 17, 1858.
Creelmann and Crocket: Proc. R. Soc. Edinb. **13**, 311, 1884.
Burton and Marshall: Proc. R. Soc. **50**, 130, 1891.

Zu § 9.

Joule: Phil. Trans. **149**, 91, 1859.
Edlund: Pogg. Ann. **126**, 539, 1865.
Dahlander: Pogg. Ann. **145**, 147, 1872.
Haga: W. A. **15**, 1, 1882.
Benton: Phys. Rev. **16**, 11, 1903.
Andersson: Diss. Upsala, 1898 (Beiblätter **22**, 832, 1898).
Wassmuth: Wien. Ber. **97**, 52, 1888; **98**, 1393, 1889; **111**, 1012, 1902; **112**, 578, 1903; D. A. **11**, 146, 1903; **13**, 182, 1904; Boltzmann, Jubelb. 1904, S. 555.

Zu § 10 und 11.

Gibbs: Thermodynamische Studien, Leipzig 1892; Trans. Connect. Acad. **3**, 218, 1876; Sill. Journ. **18**, 277, 371, 1879.
Planck: W. A. **31**, 562, 1886; **31**, 189, 1887; **32**, 462, 1887; Thermodynamik, Leipzig 1897, S. 196—210.
Riecke: W. A. **42**, 483, 1892; **53**, 385, 1894.
Horstmann: Berl. Ber. 1869, S. 137; Lieb. Ann. **170**, 192, 1873.
Duhem: Potentiel thermodynamique, p. 43.
Lemoine: Ann. chim. et phys. (5) **12**, 145, 1877.
Natanson: W. A. **24**, 454, 1885; **27**, 606, 1886.
Pochettino: Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **8**, I, 1899; Nuovo Cim. (4) **9**, 450, 1899.
Schiller: Boltzmann, Jubelband 1904, S. 350.

Zu § 12.

Bartoli: Sopra i movimenti drodotti della luce e dal calore, Florenz 1876; N. Cim. (3) **15**, 193, 1884; Exners Repert. **22**, 33, 1884.
Koláček: W. A. **39**, 254, 1890.
Boltzmann: W. A. **22**, 31, 291, 1884.
Galitzin: W. A. **47**, 479, 1892.
W. Wien: W. A. **52**, 132, 1894; Rapports présentés au Congr. internat. **2**, 23, 1900; D. A. **3**, 534, 1900.
Planck: Berl. Ber. 1897, 1898, 1899, 1901; D. A. **1**, 69, 1900; **4**, 553, 1901; **6**, 818, 1901.
Kohl: D. A. **8**, 575, 1902.
Buckingham: Phys. Rev. **17**, 277, 1903.
Pellat: Journ. de phys. 1903, p. 484.
Michelson: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 155, 1902; Fisitscheskoje Obosrenije **2**, 165, 231, 273, 1901.

Zehntes Kapitel.

Übergang aus dem festen Zustande in den flüssigen und umgekehrt. Anwendung der Thermodynamik auf den allgemeinen Fall des Übergangs einer Substanz aus einem Zustande in den anderen.

§ 1. Allgemeine Bemerkungen. Phase. In den vorhergehenden Kapiteln haben wir den gewöhnlichen Begriff des „Zustandes" einer Substanz erweitert, indem wir diesen Zustand durch die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften der Substanz bestimmten und unter Änderung des Zustandes die Änderung, sei es auch nur einer der Gröfsen verstanden, durch welche diese physikalischen Eigenschaften definiert werden, wie z. B. der Temperatur, des Volumens u. s. w. Wir werden jetzt der Kürze wegen unter Zustandsänderung eines Körpers wiederum im engeren Sinne des Wortes den Übergang des Körpers aus einem der drei Aggregatzustände, dem festen, flüssigen oder gasförmigen, in einen anderen verstehen. In diesem Kapitel werden wir speziell den Übergang einer Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand, und umgekehrt, behandeln, d. h. die Erscheinungen des Schmelzens und des Erstarrens, wobei wir uns auf die Fälle beschränken, in denen die Übergänge durch die Änderung der Temperatur oder des Druckes hervorgerufen werden. Den interessanten Fall, in dem der Übergang durch gegenseitige Berührung der Substanzen bewirkt wird, d. h. die Lösungserscheinungen, werden wir speziell im letzten Kapitel besprechen.

Bei den Erscheinungen des Übergangs eines Körpers aus einem Zustande in den anderen haben wir es übrigens auch mit der Berührung physikalisch verschiedenartiger, wenngleich ihrer chemischen Zusammensetzung nach gleicher Körper zu thun. Wir wollen uns hier näher mit dem Begriff der „Phase" bekannt machen, welcher von Gibbs eingeführt wurde, und den wir bereits mehrfach benutzten. Wenn wir mehrere sich berührende Substanzen oder, wie man zu sagen pflegt, ein System (oder Komplex) von Stubstanzen haben, so wird jede Substanz, welche aus diesem System auf rein mechanischem Wege entfernt werden kann, Phase genannt. Schwimmt Eis in Wasser, so haben wir vor uns zwei Phasen: eine feste und eine flüssige; befindet sich über ihnen noch Dampf so ist dies die dritte Phase. Die Lösung einer Substanz in einer anderen

stellt eine Phase dar, denn die Bestandteile einer solchen Lösung können nicht auf mechanischem Wege von einander getrennt werden. Eine ungesättigte Lösung und über derselben befindlicher Dampf stellen zwei Phasen dar. Eine gesättigte Salzlösung mit einem Überschufs von ungelöstem Salz und über diesen befindlicher Dampf stellen drei Phasen dar. Bei Abkühlung einer Lösung können sich vier Phasen ergeben: Salz, Eis, Lösung und Dampf.

Viele feste Körper gehen beim Erwärmen in den flüssigen Zustand über; diese Erscheinung nennt man Schmelzen; die Temperatur t, bei welcher diese Erscheinung erfolgt, heifst Schmelzpunkt. Bei dieser Temperatur findet im allgemeinen auch der umgekehrte Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen statt, wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird; auf diese Weise ist der Erstarrungspunkt (in manchen Fällen spricht man vom Gefrierpunkt) mit dem Schmelzpunkt identisch. Wir werden übrigens sehen, dafs zwischen diesen beiden Übergängen ein wichtiger Unterschied besteht: es ist nämlich äufserst schwierig, einen festen Körper über den Schmelzpunkt hinaus zu erwärmen, ohne dafs der Körper schmilzt; ein flüssiger Körper kann dagegen unter gewissen Bedingungen verhältnismäfsig leicht bedeutend unter die Temperatur des Erstarrens abgekühlt werden, ohne dafs der Körper hierbei in den festen Zustand übergeht. Diese Erscheinung nennt man die Unterkühlung der Flüssigkeiten.

Die Schmelztemperatur t hängt von dem Drucke p ab, unter dem sich die Substanz befindet, so dafs man schreiben kann

$$t = F(p) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

oder umgekehrt

$$p = f(t) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Diese Abhängigkeit ist übrigens nicht sehr scharf ausgesprochen, d. h. die Schmelztemperatur t ändert sich nur wenig, selbst bei relativ bedeutenden Änderungen des Druckes p.

Wenn einem festen Körper ununterbrochen Wärme zugeführt wird, so steigt seine Temperatur bis zum Schmelzpunkte und bleibt dann konstant, solange sich der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand vollzieht. Dieser Übergang erfolgt niemals plötzlich, sondern dauert einige Zeit, je nach der Menge der festen Substanz und der Geschwindigkeit, mit welcher die Wärme derselben zuströmt. Nachdem die ganze Substanz geschmolzen ist, beginnt die Temperatur der bereits flüssigen Masse wiederum zu steigen. Die während des Schmelzens zuströmende Wärme, welche keine Temperaturerhöhung bewirkt, wird fast ausschliefslich zu innerer Arbeit, zur Vergröfserung der potentiellen Energie der Substanz verbraucht; die geringe äußere Arbeit können wir vernachlässigen. Beim Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen macht sich die umgekehrte Erscheinung

bemerkbar: die Abkühlung der Flüssigkeit hört auf, wenn der Erstarrungspunkt erreicht ist und die Erstarrung thatsächlich beginnt; während dieser letzteren bleibt die Temperatur konstant. Ein Teil der potentiellen Energie der flüssigen Masse geht in Wärmeenergie über, welche den durch das fortdauernde Ausströmen von Wärme verursachten Verlust deckt. Die Abnahme der Temperatur beginnt von neuem, sobald die ganze Masse in den festen Zustand übergegangen ist. Die beim Schmelzen absorbierte oder beim Erstarren abgegebene Wärme, welche der ersteren gleich ist, heifst latente Schmelz- oder Erstarrungswärme; wir wollen dieselbe mit ϱ bezeichnen. Gewöhnlich wird sie auf die Gewichtseinheit der Substanz bezogen. Wir werden sie auf 1 kg beziehen und in grofsen Kalorien ausdrücken. Die latente Wärme ϱ hängt von der Temperatur t ab, bei welcher der Übergang der Substanz aus einem Zustande in den anderen erfolgt, oder von demjenigen Drucke p, unter welchem sich die Substanz während des Überganges befindet; man kann also schreiben:

$$\varrho = \varphi(t) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

oder

$$\varrho = \varphi_1(p) \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

Die anfangs gleichmäfsige Zunahme der Temperatur des festen Körpers, das plötzliche Aufhören dieser Zunahme, die völlige Konstanz der Temperatur während der ganzen Dauer des Schmelzens, schliefslich der plötzliche Wiedereintritt einer gleichmäfsigen Temperaturzunahme — wenngleich mit anderer Geschwindigkeit — alle diese Erscheinungen stellen das ideale Bild des Schmelzprozesses dar, welcher nur bei dem Schmelzen krystallinischer Körper beobachtet wird. Selbstverständlich wird hierbei ein gleichmäfsiges Zuströmen der Wärme vorausgesetzt. Für solche krystallinische Körper haben die Gröfsen t und ϱ eine vollkommen bestimmte Bedeutung. Beim Schmelzen nichtkrystallinischer Körper, z. B. von Eisen, Glas u. s. w. ändert sich das Bild. Vor allem macht sich eine Verzögerung der Temperaturzunahme vor der Erreichung des Schmelzpunktes bemerkbar; letzterer wird indes genügend scharf bestimmt durch eine andauernde Konstanz der Temperatur während des Schmelzens. Hierbei bemerkt man, dafs der Körper vor dem Beginn des Schmelzens weich wird und gewissermafsen allmählich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Für derartige Körper verliert der Begriff der latenten Wärme seine völlig bestimmte Bedeutung. Die Vergröfserung der inneren Arbeit und folglich auch die Absorption der latenten Wärme tritt früher ein, als der wahrnehmbare Übergang in den flüssigen Zustand; dabei mufs offenbar auch diejenige Wärme, welche zum Erweichen des Körpers verbraucht wird, zur latenten Wärme gerechnet werden.

Bei vielen Körpern erfolgt der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand so allmählich, dafs er sich bei Erwärmung dieser Körper nur in zuerst verzögerter, dann aber wieder beschleunigter Erwärmung bemerkbar macht. Einen bestimmten Schmelzpunkt giebt es in diesem Falle nicht, wenn man nicht etwa als solchen denjenigen Punkt annehmen will, bei welchem die Temperaturänderung am langsamsten vor sich geht.

§ 2. Der Tammannsche feste Körper. Schmelzpunkt. Der im vorigen Paragraphen geschilderte verschiedenartige Verlauf der Temperaturänderung, welcher beim Erwärmen eines festen Körpers beobachtet wird, in Verbindung mit anderen Umständen, von denen später die Rede sein wird, führte Tammann zu der Vorstellung, dafs nur Krystalle feste Körper sind, d. h., dafs sich nur in Krystallen der Stoff in einem Zustande befindet, der sich wesentlich von dem flüssigen und gasförmigen unterscheidet. Das Wesentliche dieses Unterschiedes besteht nun darin, dafs in Flüssigkeiten und Gasen die Materie sich im Zustande vollkommener Unordnung befindet und daher die physikalischen Gröfsen sämtlich skalarer Natur sind; bei den Krystallen ist dagegen die Materie in einem nach Raumgittern (Bd. I) vollkommen geordneten Zustande; hier haben viele physikalische Gröfsen die Eigenschaften von Vektoren. In den amorphen Körpern ist die Substanz wie in den flüssigen und gasförmigen im völlig ungeordneten Zustande. Es sind also allein die Krystalle, welche sich wesentlich von den Körpern im flüssigen, gasförmigen und amorphen Zustande unterscheiden und einen besonderen Zustand der Materie, nämlich den festen repräsentieren.

In einer Reihe klassischer Untersuchungen hat nun Tammann diesen Schlufs theoretisch und vor allem experimentell begründet. Wir werden diese Arbeiten später genauer besprechen, doch wollen wir schon hier einiges vorausnehmen.

Wir haben mehrfach erwähnt, dafs oberhalb der kritischen Temperatur ein Gas nicht mehr verflüssigt werden kann. Bei dieser Temperatur werden die Volumina von Flüssigkeit und Gas untereinander gleich, d. h. es findet ein kontinuierlicher Übergang statt zwischen Gas und Flüssigkeit, wobei auch die latente Verdampfungswärme gleich Null wird. Ein ebenso kontinuierlicher Übergang kann zwischen flüssigem und amorphem Zustande stattfinden, wenn die Flüssigkeit bei ihrer Abkühlung nicht krystallisiert, sondern sich „unterkühlen" läfst, dabei allmählich immer dicker und zuletzt glashart wird. Dagegen kann nie ein kontinuierlicher Übergang vom flüssigen oder amorphen Zustande zum krystallinischen stattfinden und ebensowenig ein kontinuierlicher Übergang von einer krystallinischen Form zur anderen in den Fällen, wo Polymorphie (Bd. I) vorliegt.

Tammann betrachtet also alle amorphen Körper als unterkühlte Flüssigkeiten und nur die Krystalle als in einem besonderen Zustande befindlich, den man als fest bezeichnen kann. Der Übergang flüssig-fest kann niemals kontinuierlich erfolgen; also kann es für diesen Übergang auch keine kritische Temperatur geben, welche der kritischen Temperatur bei dem Übergang flüssig-gasförmig analog wäre. Wir werden zu diesen Fragen noch mehrfach zurückkehren.

Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, beobachtet man die Temperatur des sich allmählich abkühlenden flüssigen Körpers. Diese Temperatur sinkt zunächst, bleibt darauf einige Zeit hindurch konstant und beginnt dann wiederum zu sinken. Ihr Wert in der zweiten von diesen drei Perioden ergiebt den gesuchten Schmelzpunkt, falls nicht etwa eine Unterkühlung erfolgt. Findet Unterkühlung statt, so kann man die Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt abkühlen und mittels einer der weiter unten angeführten Methoden plötzlich erstarren lassen, wobei die Temperatur derselben, wie wir sehen werden, sofort bis zum Schmelzpunkt steigt.

Geringe Substanzmengen bringt man in eine Kapillarröhre, welche zusammen mit dem Thermometer in einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. in Wasser, Schwefelsäure, Öl, geschmolzenem Paraffin u. a. erwärmt wird. Der Moment des Schmelzens läfst sich unmittelbar aus dem veränderten Aussehen der Substanz, bisweilen auch daraus erkennen, dafs die verflüssigte Substanz innerhalb der vertikal gestellten Röhre herabzufliefsen beginnt. Mit der Frage einer möglichst genauen Bestimmung des Schmelzpunktes haben sich Landolt, Piccard, Nernst und Hesse, Anschütz und Schultz, Roth, Potylizin, Victor Meyer u. a. beschäftigt; eine interessante elektrische Methode ist von Löwe in Vorschlag gebracht worden (s. Nernst und Hesse im Litteraturverzeichnis).

Von grofser Wichtigkeit ist die Bestimmung des Schmelzpunktes von Lösungen (Kryoskopie). Die hierbei benutzten Methoden werden wir im letzten Kapitel besprechen.

Der Schmelzpunkt der Elemente ändert sich periodisch in Abhängigkeit von ihrem Atomgewicht. Diese Perioden treten nicht scharf hervor; es erweist sich jedoch, dafs in jeder der acht Reihen des Mendelejeffschen Systems eine Steigerung der Schmelztemperatur mit steigendem Atomgewicht zu bemerken ist.

Einfache Gesetze, nach denen sich die Schmelzpunkte organischer Verbindungen bestimmen lassen, sind bisher noch nicht gefunden; man hat nur einige Regeln festgestellt. So hat z. B. Baeyer darauf hingewiesen, dafs die geraden und ungeraden Glieder in homologen Reihen sich durch ihre Schmelzpunkte scharf voneinander unterscheiden. Wir geben hier die Schmelzpunkte für die Reihe der Bernsteinsäure:

$C_4H_6O_4$	180°		$C_8H_{14}O_4$	140°	
$C_5H_8O_4$		97°	$C_9H_{16}O_4$		106°
$C_6H_{10}O_4$	148°		$C_{10}H_{18}O_4$	127°	
$C_7H_{12}O_4$		103°	$C_{11}H_{20}O_4$		108°

Franchimônt hat folgende Regeln aufgestellt: Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn zwei an dasselbe Atom C gebundene Atome H durch ein Atom O, oder wenn ein Atom H durch das Hydroxyl HO, oder wenn drei an ein Atom C gebundene Atome H durch ein Atom N ersetzt werden. Der Ersatz von H durch Methyl erniedrigt den Schmelzpunkt, wenn das H an C, O oder an N in der Amidogruppe gebunden war.

Auf andere Regelmäfsigkeiten haben Petersen, Markownikow, Lenz, Solonina, Mills u. a. hingewiesen.

Eine bis 1898 gehende Übersicht aller hierher gehöriger Resultate ist von Marckwald zusammengestellt worden (Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie 1, III, 505 bis 532. Braunschweig 1898).

Einige Körper erstarren erst bei sehr niedrigen Temperaturen. So z. B. erstarrt flüssiger Wasserstoff bei — 260°, d. h. bei 13° der absoluten Temperaturskala, Stickstoff bei — 214°, flüssiges Chlor bei — 102°; weitere Beispiele sind in dem Abschnitt über Verflüssigung der Gase angeführt. Von den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körpern erwähnen wir: Schwefelkohlenstoff — 110°, Weingeist (95 Proz.) — 130°, Äthyläther — 117°. Quecksilber erstarrt bei — 39°. Andererseits giebt es Körper, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen; sie werden schwer schmelzbare genannt. Zu den sehr schwer schmelzbaren Körpern gehören einige Metalle und ihre Oxyde. Sainte-Claire-Deville war einer der ersten, der Platin und Silicium schmolz; Gaudin benutzte bei den Schmelzversuchen als Wärmequelle die Wasserstoffflamme, in welche ein Strom Sauerstoff hineingeblasen wurde. Es gelang ihm, Kalk und Quarz zu schmelzen. Depretz schmolz Silicium, Bor, Titan und Molybdän mittels elektrischen Stromes. Die interessantesten Versuche in dieser Richtung sind von Moissan angestellt worden; er konstruierte einen elektrischen Ofen, in welchem mittels starker elektrischer Ströme in einem kleinen Raume eine sehr hohe Temperatur erreicht wird. In diesem Ofen schmelzen alle Metalle und Metalloide, und bilden sich bestimmte chemische Verbindungen der Metalle mit Silicium, Bor und besonders mit Kohlenstoff. Moissan ordnete die schwer schmelzbaren Metalle in die folgende Reihe: Pt, Cr, Mo, Ur, Wo, Va, in welcher Va den höchsten Schmelzpunkt aufweist. Der Diamant bläht sich im elektrischen Ofen auf und wird schwarz. Wir führen hier einige sehr hohe Schmelztemperaturen an:

Pd	1500°	Stahl . . .	1300°	Au . . .	1062°
Pt	2000°	Fe	1200°	Co	1500°
Jr	1900°	Mn . . .	1900°	Ni	1600°

Die noch höheren Schmelzpunkte der anderen obenerwähnten Substanzen sind bisher noch nicht mit genügender Sicherheit bestimmt worden.

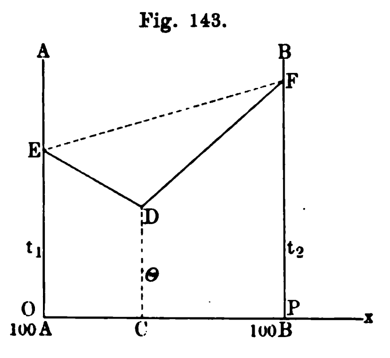
§ 3. Schmelzpunkt von Legierungen und Mischungen. Unter Legierungen versteht man mehr oder weniger homogene Gemische von Metallen, die durch Zusammenschmelzen erhalten werden, d. h. durch Mischung der Bestandteile bei genügend hoher Temperatur, bei der sich alle Teile in flüssigem Zustande befinden. Wir werden hier nicht blofs Legierungen, sondern auch Gemische von Krystallen (sogenannte Mischkrystalle) und organischen, schmelzbaren Substanzen betrachten. Streng genommen, können hierher auch Lösungen gerechnet werden, wenn die gelöste Substanz und das Lösungsmittel, gesondert, einen bestimmten Erstarrungspunkt besitzen. Thatsächlich erweist es sich auch, dafs Legierungen, Mischkrystalle und Lösungen in vieler Beziehung völlig analoge Eigenschaften besitzen. Im Kapitel über die Lösungen werden wir sehen, dafs der Erstarrungspunkt der Lösungen niedriger ist, als der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels, und werden wir dort die van t'Hoffsche Formel kennen lernen, welche die Gröfse der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Es erweist sich, dafs diese Formel, wenngleich mit Einschränkung, auch auf Legierungen und andere Schmelzmischungen anwendbar ist, wie die Untersuchungen von Tammann, Heycock und Neville u. a. ergeben haben.

Wir wenden uns zuerst zur Betrachtung von Legierungen, d. h. Schmelzmischungen von Metallen. Es ist besonders in letzter Zeit eine grofse Anzahl von Arbeiten über die Schmelzpunkte von Legierungen erschienen und wurden dabei viele sehr merkwürdige Erscheinungen entdeckt. Wir wollen zuerst einen sehr einfachen Fall betrachten, der auch thatsächlich bei verschiedenen Legierungen beobachtet wird.

Durch Hinzufügen einer geringen Menge eines Metalles zu einem anderen wird der Schmelzpunkt des ersteren, welches die Rolle des Lösungsmittels spielt, im allgemeinen erniedrigt. Tragen wir auf der Achse Ox (Fig. 143) den Prozentgehalt des Metalles B in der Legierung mit dem Metalle A ab, so dafs der Punkt O dem reinen Metalle A (100 Teile) entspricht; der Punkt P entspreche ferner dem reinen Metalle B. Auf den Ordinaten tragen wir die Schmelztemperaturen der Legierungen ab, so dafs $OE = t_1$ und $PF = t_2$ die Schmelztemperaturen der reinen Metalle A und B sind. Fügt man dem Metalle A allmählich das Metall B hinzu, so werden die Schmelz-

punkte durch die fast gerade Linie ED bestimmt; eine andere Gerade FD erhält man, wenn man zu dem Metalle B allmählich das Metall A hinzufügt. Der Punkt D entspricht einer bestimmten Legierung, welche Guthrie die eutektische nannte. Bei der Abkühlung einer der Legierungen OC erstarren zunächst die Massen, welche das Metall A in gröfserer Menge enthalten, während sich aus den Legierungen CB die mehr vom Metalle B enthaltenden Massen ausscheiden. Entfernt man diese Massen, so bleibt in der Legierung von anfänglich beliebigem Prozentgehalt schliefslich immer eine eutektische Mischung noch, welche bei einer bestimmten Temperatur $\theta = CD$, als Ganzes, erstarrt. Weiter unten werden wir sehen, dafs die eutektischen Legierungen den sogenannten Kryohydraten, welche sich aus wässerigen Lösungen bilden, völlig analog sind. Gautier fand, dafs die Linie EDF durch die Gerade EF ersetzt wird, wenn die Metalle A und B isomorphe sind. Die in Fig. 143 dargestellten einfachen Verhältnisse werden in Wirklichkeit sehr oft durch bedeutend verwickeltere ersetzt. Es zeigt sich, dafs in vielen Fällen Legierungen existieren, die ganz bestimmten chemischen Verbindungen der beiden Metalle entsprechen und daher durch eine chemische Formel ausgedrückt werden können. Wenn eine solche chemische Verbindung zwischen den Metallen besteht, so nimmt die Linie EDF eine kompliziertere Form an: in ihr treten ein Maximum, welches dieser Verbindung entspricht, und zwei Minima auf. Das Maximum kann dabei den höheren Schmelzpunkt der beiden Bestandteile der Legierung übertreffen. Einen derartigen Fall entdeckte Roberts-Austen: es ist dieses die Legierung Au—Al von purpurroter Farbe, welche der Formel Al_2Au entspricht; der Schmelzpunkt derselben übertrifft denjenigen des Goldes um 35°. Ein anderer hierher gehöriger Fall (Hg—Na und Hg—K) wurde zuerst von Merz und Weith studiert.

Fig. 143.



Im Laufe der letzten Jahre sind noch mehrere derartige Fälle aufgefunden worden. Aufserdem wurden verschiedene Fälle studiert, wo die „Schmelzkurve“, welche die Punkte E und F (Fig. 143) verbindet, aus einer Reihe einzelner Bögen besteht, die durch mehr oder weniger scharfe Knicke voneinander getrennt sind. Diese besonderen Punkte der Kurve entsprechen ebenfalls solchen Legierungen, deren Zusammensetzung sich durch einfache chemische Formeln ausdrücken läfst. Wir wollen kurz die Resultate einer Reihe von Arbeiten aus letzter Zeit besprechen.

Neuere Ableitungen dieser und weiterer Formeln rühren her von **Michelson** (in Moskau), **Kohl** (1902), **Buckingham** (1903) und **Pellat** (1903).

Litteratur.

Zu § 1.

Bakker: Zeitschr. phys. Chem. **14**, 671, 1894; **17**, 171, 1895; Journ. de phys. (3) **7**, 152, 1898.
Carré: Journ. de phys. 1898, p. 718.
Pellat: Journ. de phys. 1899, p. 100.
Joule: Phil. Mag. (3) **26**, 369, 1845.
Regnault: Compt. rend. **36**, 680, 1853.
Hirn: Théorie mécanique de la chaleur, 2. Aufl., **1**, 52.
Zeuner: Technische Thermodynamik. Leipzig 1887, **1**, 142.

Zu § 2.

Thomson and Joule: Phil. Trans. **143**, 357, 1853; **144**, 321, 1854; **152**, 579, 1862.
Natanson: W. A. **31**, 502, 1887.
Schiller: Journ. de phys.-chem. Ges. (russ.) **22**, 110, 1890; W. A. **40**, 149, 1890.
Jochmann: Schlömilchs Zeitschr. f. Phys. u. Math. **5**, 106, 109, 1860.
Boltzmann: W. A. **53**, 948, 1894.
Lehfeld: Phil. Mag. (5) **45**, 363, 1898.
Callendar: Phil. Mag. (6) **5**, 48, 1903.
Leduc: Compt. rend. **128**, 88, 1899.
Love: Phil. Mag. (5) **48**, 106, 1899.
Buckingham: Phil. Mag. (6) **6**, 518, 1903.
Bevan: Cambr. Proc. **12**, 127, 1903.
Rose-Innes: Phil. Mag. (5) **45**, 227, 1898; **50**, 251, 1900; (6), **2**, 130, 1901; **6**, 353, 1903.
Witkowski: Rozpravy der Krakauer Akad. **35**, 247, 1898.
Olszewski: Krakauer Protokolle 1901, S. 453; D. A. **7**, 818, 1902; Phil. Mag. (6) **3**, 535, 1902.

Zu § 4.

Gibbs: Thermodynamische Studien, S. 258.
Van der Waals: Zeitschr. phys. Chem. **13**, 657, 1894.
Duhem: Compt. rend. **102**, 1548, 1886.
R. v. Helmholtz: W. A. **27**, 508, 1886.
Warburg: W. A. **28**, 394, 1886.
Stefan: W. A. **29**, 655, 1886.
v. Lang: Wien. Ber. **99**, IIa, 809, 1891
Einstein: D. A. **4**, 513, 1901.
Bakker: Zeitschr. f. phys. Chemie **28**, 708, 1899.

Zu § 6.

Mache: Wien. Ber. **110**, 176, 1901.

Zu § 7.

Bartoli e Stracciati: Nuovo Cim. (3) **36**, 127, 1894.
Dieterici: W. A. **57**, 333, 1896.

Zu § 8.

Drecker: W. A. **20**, 870, 1883.
Joule: Phil. Trans. **149**, 133, 1859; Phil. Mag. (4) **15**, 17, 1858.
Creelmann and Crocket: Proc. R. Soc. Edinb. **13**, 311, 1884.
Burton and Marshall: Proc. R. Soc. **50**, 130, 1891.

Zu § 9.

Joule: Phil. Trans. **149**, 91, 1859.
Edlund: Pogg. Ann. **126**, 539, 1865.
Dahlander: Pogg. Ann. **145**, 147, 1872.
Haga: W. A. **15**, 1, 1882.
Benton: Phys. Rev. **16**, 11, 1903.
Andersson: Diss. Upsala, 1898 (Beiblätter **22**, 832, 1898).
Wassmuth: Wien. Ber. **97**, 52, 1888; **98**, 1393, 1889; **111**, 1012, 1902; **112**, 578, 1903; D. A. **11**, 146, 1903; **13**, 182, 1904; Boltzmann, Jubelb. 1904, S. 555.

Zu § 10 und 11.

Gibbs: Thermodynamische Studien, Leipzig 1892; Trans. Connect. Acad. **3**, 218, 1876; Sill. Journ. **18**, 277, 371, 1879.
Planck: W. A. **31**, 562, 1886; **31**, 189, 1887; **32**, 462, 1887; Thermodynamik, Leipzig 1897, S. 196—210.
Riecke: W. A. **42**, 483, 1892; **53**, 385, 1894.
Horstmann: Berl. Ber. 1869, S. 137; Lieb. Ann. **170**, 192, 1873.
Duhem: Potentiel thermodynamique, p. 43.
Lemoine: Ann. chim. et phys. (5) **12**, 145, 1877.
Natanson: W. A. **24**, 454, 1885; **27**, 606, 1886.
Pochettino: Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **8**, I, 1899; Nuovo Cim. (4) **9**, 450, 1899.
Schiller: Boltzmann, Jubelband 1904, S. 350.

Zu § 12.

Bartoli: Sopra i movimenti drodotti della luce e dal calore, Florenz 1876; N. Cim. (3) **15**, 193, 1884; Exners Repert. **22**, 33, 1884.
Koláček: W. A. **39**, 254, 1890.
Boltzmann: W. A. **22**, 31, 291, 1884.
Galitzin: W. A. **47**, 479, 1892.
W. Wien: W. A. **52**, 132, 1894; Rapports présentés au Congr. internat. **2**, 23, 1900; D. A. **3**, 534, 1900.
Planck: Berl. Ber. 1897, 1898, 1899, 1901; D. A. **1**, 69, 1900; **4**, 553, 1901; **6**, 818, 1901.
Kohl: D. A. **8**, 575, 1902.
Buckingham: Phys. Rev. **17**, 277, 1903.
Pellat: Journ. de phys. 1903, p. 484.
Michelson: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 155, 1902; Fisitscheskoje Obosrenije **2**, 165, 231, 273, 1901.

Zehntes Kapitel.

Übergang aus dem festen Zustande in den flüssigen und umgekehrt. Anwendung der Thermodynamik auf den allgemeinen Fall des Übergangs einer Substanz aus einem Zustande in den anderen.

§ 1. Allgemeine Bemerkungen. Phase. In den vorhergehenden Kapiteln haben wir den gewöhnlichen Begriff des „Zustandes“ einer Substanz erweitert, indem wir diesen Zustand durch die Gesamtheit der physikalischen Eigenschaften der Substanz bestimmten und unter Änderung des Zustandes die Änderung, sei es auch nur einer der Gröfsen verstanden, durch welche diese physikalischen Eigenschaften definiert werden, wie z. B. der Temperatur, des Volumens u. s. w. Wir werden jetzt der Kürze wegen unter Zustandsänderung eines Körpers wiederum im engeren Sinne des Wortes den Übergang des Körpers aus einem der drei Aggregatzustände, dem festen, flüssigen oder gasförmigen, in einen anderen verstehen. In diesem Kapitel werden wir speziell den Übergang einer Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand, und umgekehrt, behandeln, d. h. die Erscheinungen des Schmelzens und des Erstarrens, wobei wir uns auf die Fälle beschränken, in denen die Übergänge durch die Änderung der Temperatur oder des Druckes hervorgerufen werden. Den interessanten Fall, in dem der Übergang durch gegenseitige Berührung der Substanzen bewirkt wird, d. h. die Lösungserscheinungen, werden wir speziell im letzten Kapitel besprechen.

Bei den Erscheinungen des Übergangs eines Körpers aus einem Zustande in den anderen haben wir es übrigens auch mit der Berührung physikalisch verschiedenartiger, wenngleich ihrer chemischen Zusammensetzung nach gleicher Körper zu thun. Wir wollen uns hier näher mit dem Begriff der „Phase“ bekannt machen, welcher von Gibbs eingeführt wurde, und den wir bereits mehrfach benutzten. Wenn wir mehrere sich berührende Substanzen oder, wie man zu sagen pflegt, ein System (oder Komplex) von Stubstanzen haben, so wird jede Substanz, welche aus diesem System auf rein mechanischem Wege entfernt werden kann, Phase genannt. Schwimmt Eis in Wasser, so haben wir vor uns zwei Phasen: eine feste und eine flüssige; befindet sich über ihnen noch Dampf so ist dies die dritte Phase. Die Lösung einer Substanz in einer anderen

stellt eine Phase dar, denn die Bestandteile einer solchen Lösung können nicht auf mechanischem Wege von einander getrennt werden. Eine ungesättigte Lösung und über derselben befindlicher Dampf stellen zwei Phasen dar. Eine gesättigte Salzlösung mit einem Überschufs von ungelöstem Salz und über diesen befindlicher Dampf stellen drei Phasen dar. Bei Abkühlung einer Lösung können sich vier Phasen ergeben: Salz, Eis, Lösung und Dampf.

Viele feste Körper gehen beim Erwärmen in den flüssigen Zustand über; diese Erscheinung nennt man Schmelzen; die Temperatur t, bei welcher diese Erscheinung erfolgt, heifst Schmelzpunkt. Bei dieser Temperatur findet im allgemeinen auch der umgekehrte Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen statt, wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird; auf diese Weise ist der Erstarrungspunkt (in manchen Fällen spricht man vom Gefrierpunkt) mit dem Schmelzpunkt identisch. Wir werden übrigens sehen, dafs zwischen diesen beiden Übergängen ein wichtiger Unterschied besteht: es ist nämlich äufserst schwierig, einen festen Körper über den Schmelzpunkt hinaus zu erwärmen, ohne dafs der Körper schmilzt; ein flüssiger Körper kann dagegen unter gewissen Bedingungen verhältnismäfsig leicht bedeutend unter die Temperatur des Erstarrens abgekühlt werden, ohne dafs der Körper hierbei in den festen Zustand übergeht. Diese Erscheinung nennt man die Unterkühlung der Flüssigkeiten.

Die Schmelztemperatur t hängt von dem Drucke p ab, unter dem sich die Substanz befindet, so dafs man schreiben kann

$$t = F(p) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

oder umgekehrt

$$p = f(t) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Diese Abhängigkeit ist übrigens nicht sehr scharf ausgesprochen, d. h. die Schmelztemperatur t ändert sich nur wenig, selbst bei relativ bedeutenden Änderungen des Druckes p.

Wenn einem festen Körper ununterbrochen Wärme zugeführt wird, so steigt seine Temperatur bis zum Schmelzpunkte und bleibt dann konstant, solange sich der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand vollzieht. Dieser Übergang erfolgt niemals plötzlich, sondern dauert einige Zeit, je nach der Menge der festen Substanz und der Geschwindigkeit, mit welcher die Wärme derselben zuströmt. Nachdem die ganze Substanz geschmolzen ist, beginnt die Temperatur der bereits flüssigen Masse wiederum zu steigen. Die während des Schmelzens zuströmende Wärme, welche keine Temperaturerhöhung bewirkt, wird fast ausschliefslich zu innerer Arbeit, zur Vergröfserung der potentiellen Energie der Substanz verbraucht; die geringe äußere Arbeit können wir vernachlässigen. Beim Übergang aus dem flüssigen Zustande in den festen macht sich die umgekehrte Erscheinung

bemerkbar: die Abkühlung der Flüssigkeit hört auf, wenn der Erstarrungspunkt erreicht ist und die Erstarrung thatsächlich beginnt; während dieser letzteren bleibt die Temperatur konstant. Ein Teil der potentiellen Energie der flüssigen Masse geht in Wärmeenergie über, welche den durch das fortdauernde Ausströmen von Wärme verursachten Verlust deckt. Die Abnahme der Temperatur beginnt von neuem, sobald die ganze Masse in den festen Zustand übergegangen ist. Die beim Schmelzen absorbierte oder beim Erstarren abgegebene Wärme, welche der ersteren gleich ist, heifst latente Schmelz- oder Erstarrungswärme; wir wollen dieselbe mit ϱ bezeichnen. Gewöhnlich wird sie auf die Gewichtseinheit der Substanz bezogen. Wir werden sie auf 1 kg beziehen und in grofsen Kalorien ausdrücken. Die latente Wärme ϱ hängt von der Temperatur t ab, bei welcher der Übergang der Substanz aus einem Zustande in den anderen erfolgt, oder von demjenigen Drucke p, unter welchem sich die Substanz während des Überganges befindet; man kann also schreiben:

$$\varrho = \varphi(t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

oder

$$\varrho = \varphi_1(p) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die anfangs gleichmäfsige Zunahme der Temperatur des festen Körpers, das plötzliche Aufhören dieser Zunahme, die völlige Konstanz der Temperatur während der ganzen Dauer des Schmelzens, schliefslich der plötzliche Wiedereintritt einer gleichmäfsigen Temperaturzunahme — wenngleich mit anderer Geschwindigkeit — alle diese Erscheinungen stellen das ideale Bild des Schmelzprozesses dar, welcher nur bei dem Schmelzen krystallinischer Körper beobachtet wird. Selbstverständlich wird hierbei ein gleichmäfsiges Zuströmen der Wärme vorausgesetzt. Für solche krystallinische Körper haben die Gröfsen t und ϱ eine vollkommen bestimmte Bedeutung. Beim Schmelzen nichtkrystallinischer Körper, z. B. von Eisen, Glas u. s. w. ändert sich das Bild. Vor allem macht sich eine Verzögerung der Temperaturzunahme vor der Erreichung des Schmelzpunktes bemerkbar; letzterer wird indes genügend scharf bestimmt durch eine andauernde Konstanz der Temperatur während des Schmelzens. Hierbei bemerkt man, dafs der Körper vor dem Beginn des Schmelzens weich wird und gewissermafsen allmählich aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Für derartige Körper verliert der Begriff der latenten Wärme seine völlig bestimmte Bedeutung. Die Vergröfserung der inneren Arbeit und folglich auch die Absorption der latenten Wärme tritt früher ein, als der wahrnehmbare Übergang in den flüssigen Zustand: dabei mufs offenbar auch diejenige Wärme, welche zum Erweichen des Körpers verbraucht wird, zur latenten Wärme gerechnet werden.

Bei vielen Körpern erfolgt der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand so allmählich, dafs er sich bei Erwärmung dieser Körper nur in zuerst verzögerter, dann aber wieder beschleunigter Erwärmung bemerkbar macht. Einen bestimmten Schmelzpunkt giebt es in diesem Falle nicht, wenn man nicht etwa als solchen denjenigen Punkt annehmen will, bei welchem die Temperaturänderung am langsamsten vor sich geht.

§ 2. Der Tammannsche feste Körper. Schmelzpunkt. Der im vorigen Paragraphen geschilderte verschiedenartige Verlauf der Temperaturänderung, welcher beim Erwärmen eines festen Körpers beobachtet wird, in Verbindung mit anderen Umständen, von denen später die Rede sein wird, führte Tammann zu der Vorstellung, dafs nur Krystalle feste Körper sind, d. h., dafs sich nur in Krystallen der Stoff in einem Zustande befindet, der sich wesentlich von dem flüssigen und gasförmigen unterscheidet. Das Wesentliche dieses Unterschiedes besteht nun darin, dafs in Flüssigkeiten und Gasen die Materie sich im Zustande vollkommener Unordnung befindet und daher die physikalischen Gröfsen sämtlich skalarer Natur sind; bei den Krystallen ist dagegen die Materie in einem nach Raumgittern (Bd. I) vollkommen geordneten Zustande; hier haben viele physikalische Gröfsen die Eigenschaften von Vektoren. In den amorphen Körpern ist die Substanz wie in den flüssigen und gasförmigen im völlig ungeordneten Zustande. Es sind also allein die Krystalle, welche sich wesentlich von den Körpern im flüssigen, gasförmigen und amorphen Zustande unterscheiden und einen besonderen Zustand der Materie, nämlich den festen repräsentieren.

In einer Reihe klassischer Untersuchungen hat nun Tammann diesen Schlufs theoretisch und vor allem experimentell begründet. Wir werden diese Arbeiten später genauer besprechen, doch wollen wir schon hier einiges vorausnehmen.

Wir haben mehrfach erwähnt, dafs oberhalb der kritischen Temperatur ein Gas nicht mehr verflüssigt werden kann. Bei dieser Temperatur werden die Volumina von Flüssigkeit und Gas untereinander gleich, d. h. es findet ein kontinuierlicher Übergang statt zwischen Gas und Flüssigkeit, wobei auch die latente Verdampfungswärme gleich Null wird. Ein ebenso kontinuierlicher Übergang kann zwischen flüssigem und amorphem Zustande stattfinden, wenn die Flüssigkeit bei ihrer Abkühlung nicht krystallisiert, sondern sich „unterkühlen“ läfst, dabei allmählich immer dicker und zuletzt glashart wird. Dagegen kann nie ein kontinuierlicher Übergang vom flüssigen oder amorphen Zustande zum krystallinischen stattfinden und ebensowenig ein kontinuierlicher Übergang von einer krystallinischen Form zur anderen in den Fällen, wo Polymorphie (Bd. I) vorliegt.

Tammann betrachtet also alle amorphen Körper al unterkühlte Flüssigkeiten und nur die Krystalle als in einen besonderen Zustande befindlich, den man als fest bezeichne kann. Der Übergang flüssig-fest kann niemals kontinuierlich erfolgen; also kann es für diesen Übergang auch keine kritische Temperatur geben, welche der kritischer Temperatur bei dem Übergang flüssig-gasförmig analog wäre. Wi werden zu diesen Fragen noch mehrfach zurückkehren.

Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, beobachtet man die Temperatur des sich allmählich abkühlenden flüssigen Körpers. Diese Temperatur sinkt zunächst, bleibt darauf einige Zeit hindurch konstant und beginnt dann wiederum zu sinken. Ihr Wert in der zweiten von diesen drei Perioden ergiebt den gesuchten Schmelzpunkt, falls nicht etwa eine Unterkühlung erfolgt. Findet Unterkühlung statt, so kann man die Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt abkühlen und mittels einer der weiter unten angeführten Methoden plötzlich erstarren lassen, wobei die Temperatur derselben, wie wir sehen werden, sofort bis zum Schmelzpunkt steigt.

Geringe Substanzmengen bringt man in eine Kapillarröhre, welche zusammen mit dem Thermometer in einer geeigneten Flüssigkeit, z. B. in Wasser, Schwefelsäure, Öl, geschmolzenem Paraffin u. a. erwärmt wird. Der Moment des Schmelzens läfst sich unmittelbar aus dem veränderten Aussehen der Substanz, bisweilen auch daraus erkennen, dafs die verflüssigte Substanz innerhalb der vertikal gestellten Röhre herabzufliefsen beginnt. Mit der Frage einer möglichst genauen Bestimmung des Schmelzpunktes haben sich Landolt, Piccard, Nernst und Hesse, Anschütz und Schultz, Roth, Potylizin, Victor Meyer u. a. beschäftigt; eine interessante elektrische Methode ist von Löwe in Vorschlag gebracht worden (s. Nernst und Hesse im Litteraturverzeichnis).

Von grofser Wichtigkeit ist die Bestimmung des Schmelzpunktes von Lösungen (Kryoskopie). Die hierbei benutzten Methoden werden wir im letzten Kapitel besprechen.

Der Schmelzpunkt der Elemente ändert sich periodisch in Abhängigkeit von ihrem Atomgewicht. Diese Perioden treten nicht scharf hervor; es erweist sich jedoch, dafs in jeder der acht Reihen des Mendelejeffschen Systems eine Steigerung der Schmelztemperatur mit steigendem Atomgewicht zu bemerken ist.

Einfache Gesetze, nach denen sich die Schmelzpunkte organischer Verbindungen bestimmen lassen, sind bisher noch nicht gefunden; man hat nur einige Regeln festgestellt. So hat z. B. Baeyer darauf hingewiesen, dafs die geraden und ungeraden Glieder in homologen Reihen sich durch ihre Schmelzpunkte scharf voneinander unterscheiden. Wir geben hier die Schmelzpunkte für die Reihe der Bernsteinsäure:

$C_4H_6O_4$	180°	$C_8H_{14}O_4$	140°
$C_5H_8O_4$	97°	$C_9H_{16}O_4$	106°
$C_6H_{10}O_4$	148°	$C_{10}H_{18}O_4$	127°
$C_7H_{12}O_4$	103°	$C_{11}H_{20}O_4$	108°

Franchimônt hat folgende Regeln aufgestellt: Der Schmelzpunkt einer organischen Verbindung steigt, wenn zwei an dasselbe Atom C gebundene Atome H durch ein Atom O, oder wenn ein Atom H durch das Hydroxyl HO, oder wenn drei an ein Atom C gebundene Atome H durch ein Atom N ersetzt werden. Der Ersatz von H durch Methyl erniedrigt den Schmelzpunkt, wenn das H an C, O oder an N in der Amidogruppe gebunden war.

Auf andere Regelmäſsigkeiten haben Petersen, Markownikow, Lenz, Solonina, Mills u. a. hingewiesen.

Eine bis 1898 gehende Übersicht aller hierher gehöriger Resultate ist von Marckwald zusammengestellt worden (Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie I, III, 505 bis 532. Braunschweig 1898).

Einige Körper erstarren erst bei sehr niedrigen Temperaturen. So z. B. erstarrt flüssiger Wasserstoff bei — 260°, d. h. bei 13° der absoluten Temperaturskala, Stickstoff bei — 214°, flüssiges Chlor bei — 102°; weitere Beispiele sind in dem Abschnitt über Verflüssigung der Gase angeführt. Von den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Körpern erwähnen wir: Schwefelkohlenstoff — 110°, Weingeist (95 Proz.) — 130°, Äthyläther — 117°. Quecksilber erstarrt bei — 39°. Andererseits giebt es Körper, welche erst bei sehr hoher Temperatur schmelzen; sie werden schwer schmelzbare genannt. Zu den sehr schwer schmelzbaren Körpern gehören einige Metalle und ihre Oxyde. Sainte-Claire-Deville war einer der ersten, der Platin und Silicium schmolz; Gaudin benutzte bei den Schmelzversuchen als Wärmequelle die Wasserstoffflamme, in welche ein Strom Sauerstoff hineingeblasen wurde. Es gelang ihm, Kalk und Quarz zu schmelzen. Depretz schmolz Silicium, Bor, Titan und Molybdän mittels elektrischen Stromes. Die interessantesten Versuche in dieser Richtung sind von Moissan angestellt worden: er konstruierte einen elektrischen Ofen, in welchem mittels starker elektrischer Ströme in einem kleinen Raume eine sehr hohe Temperatur erreicht wird. In diesem Ofen schmelzen alle Metalle und Metalloide, und bilden sich bestimmte chemische Verbindungen der Metalle mit Silicium, Bor und besonders mit Kohlenstoff. Moissan ordnete die schwer schmelzbaren Metalle in die folgende Reihe: Pt, Cr, Mo, Ur, Wo, Va, in welcher Va den höchsten Schmelzpunkt aufweist. Der Diamant bläht sich im elektrischen Ofen auf und wird schwarz. Wir führen hier einige sehr hohe Schmelztemperaturen an:

Pd	1500°	Stahl . . .	1300°	Au . . .	1062°
Pt	2000°	Fe	1200°	Co	1500°
Jr	1900°	Mn . . .	1900°	Ni	1600°

Die noch höheren Schmelzpunkte der anderen obenerwähnten Substanzen sind bisher noch nicht mit genügender Sicherheit bestimmt worden.

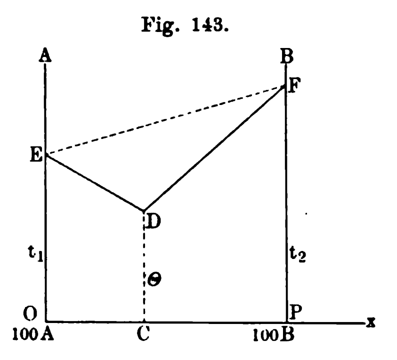
§ 3. Schmelzpunkt von Legierungen und Mischungen. Unter Legierungen versteht man mehr oder weniger homogene Gemische von Metallen, die durch Zusammenschmelzen erhalten werden, d. h. durch Mischung der Bestandteile bei genügend hoher Temperatur, bei der sich alle Teile in flüssigem Zustande befinden. Wir werden hier nicht blofs Legierungen, sondern auch Gemische von Krystallen (sogenannte Mischkrystalle) und organischen, schmelzbaren Substanzen betrachten. Streng genommen, können hierher auch Lösungen gerechnet werden, wenn die gelöste Substanz und das Lösungsmittel, gesondert, einen bestimmten Erstarrungspunkt besitzen. Thatsächlich erweist es sich auch, dafs Legierungen, Mischkrystalle und Lösungen in vieler Beziehung völlig analoge Eigenschaften besitzen. Im Kapitel über die Lösungen werden wir sehen, dafs der Erstarrungspunkt der Lösungen niedriger ist, als der Erstarrungspunkt des Lösungsmittels, und werden wir dort die van t'Hoffsche Formel kennen lernen, welche die Gröfse der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt. Es erweist sich, dafs diese Formel, wenngleich mit Einschränkung, auch auf Legierungen und andere Schmelzmischungen anwendbar ist, wie die Untersuchungen von Tammann, Heycock und Neville u. a. ergeben haben.

Wir wenden uns zuerst zur Betrachtung von Legierungen, d. h. Schmelzmischungen von Metallen. Es ist besonders in letzter Zeit eine grofse Anzahl von Arbeiten über die Schmelzpunkte von Legierungen erschienen und wurden dabei viele sehr merkwürdige Erscheinungen entdeckt. Wir wollen zuerst einen sehr einfachen Fall betrachten, der auch thatsächlich bei verschiedenen Legierungen beobachtet wird.

Durch Hinzufügen einer geringen Menge eines Metalles zu einem anderen wird der Schmelzpunkt des ersteren, welches die Rolle des Lösungsmittels spielt, im allgemeinen erniedrigt. Tragen wir auf der Achse Ox (Fig. 143) den Prozentgehalt des Metalles B in der Legierung mit dem Metalle A ab, so dafs der Punkt O dem reinen Metalle A (100 Teile) entspricht; der Punkt P entspreche ferner dem reinen Metalle B. Auf den Ordinaten tragen wir die Schmelztemperaturen der Legierungen ab, so dafs $OE = t_1$ und $PF = t_2$ die Schmelztemperaturen der reinen Metalle A und B sind. Fügt man dem Metalle A allmählich das Metall B hinzu, so werden die Schmelz-

punkte durch die fast gerade Linie ED bestimmt; eine andere Gerade FD erhält man, wenn man zu dem Metalle B allmählich das Metall A hinzufügt. Der Punkt D entspricht einer bestimmten Legierung, welche Guthrie die eutektische nannte. Bei der Abkühlung einer der Legierungen OC erstarren zunächst die Massen, welche das Metall A in gröfserer Menge enthalten, während sich aus den Legierungen CB die mehr vom Metalle B enthaltenden Massen ausscheiden. Entfernt man diese Massen, so bleibt in der Legierung von anfänglich beliebigem Prozentgehalt schliefslich immer eine eutektische Mischung noch, welche bei einer bestimmten Temperatur $\theta = CD$, als Ganzes, erstarrt. Weiter unten werden wir sehen, dafs die eutektischen Legierungen den sogenannten Kryohydraten, welche sich aus wässerigen Lösungen bilden, völlig analog sind. Gautier fand, dafs die Linie EDF durch die Gerade EF ersetzt wird, wenn die Metalle A und B isomorphe sind. Die in Fig. 143 dargestellten einfachen Verhältnisse werden in Wirklichkeit sehr oft durch bedeutend verwickeltere ersetzt. Es zeigt sich, dafs in vielen Fällen Legierungen existieren, die ganz bestimmten chemischen Verbindungen der beiden Metalle entsprechen und daher durch eine chemische Formel ausgedrückt werden können. Wenn eine solche chemische Verbindung zwischen den Metallen besteht, so nimmt die Linie EDF eine kompliziertere Form an: in ihr treten ein Maximum, welches dieser Verbindung entspricht, und zwei Minima auf. Das Maximum kann dabei den höheren Schmelzpunkt der beiden Bestandteile der Legierung übertreffen. Einen derartigen Fall entdeckte Roberts-Austen: es ist dieses die Legierung Au—Al von purpurroter Farbe, welche der Formel Al_2Au entspricht; der Schmelzpunkt derselben übertrifft denjenigen des Goldes um 35°. Ein anderer hierher gehöriger Fall (Hg—Na und Hg—K) wurde zuerst von Merz und Weith studiert.

Fig. 143.



Im Laufe der letzten Jahre sind noch mehrere derartige Fälle aufgefunden worden. Aufserdem wurden verschiedene Fälle studiert, wo die „Schmelzkurve", welche die Punkte E und F (Fig. 143) verbindet, aus einer Reihe einzelner Bögen besteht, die durch mehr oder weniger scharfe Knicke voneinander getrennt sind. Diese besonderen Punkte der Kurve entsprechen ebenfalls solchen Legierungen, deren Zusammensetzung sich durch einfache chemische Formeln ausdrücken läfst. Wir wollen kurz die Resultate einer Reihe von Arbeiten aus letzter Zeit besprechen.

Wright (1892), Gautier (1896) und vor allem van Aub((1898) haben die Legierungen Sb—Al untersucht. Letzterer fan(dafs die der chemische Formel Sb Al entspr(chende Legierung b(1080° schmilzt, währen die reinen Metalle Sb b(630° und Al bei 66(schmelzen. Diese merk würdige Legierung ha nach van Aubel di Dichte 4,2176, was eine starken Volumvergröfse rung entspricht, da di Dichte gleich 5,2246 sei müfste, wenn beim Zu sammenschmelzen de beiden Metalle keine Vo lumänderung stattfände

Fig. 144.

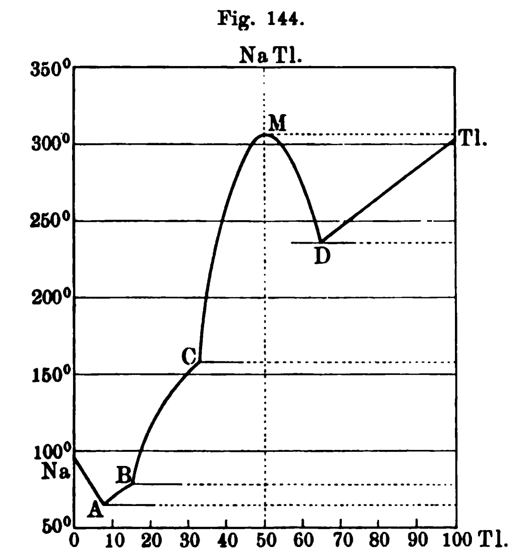
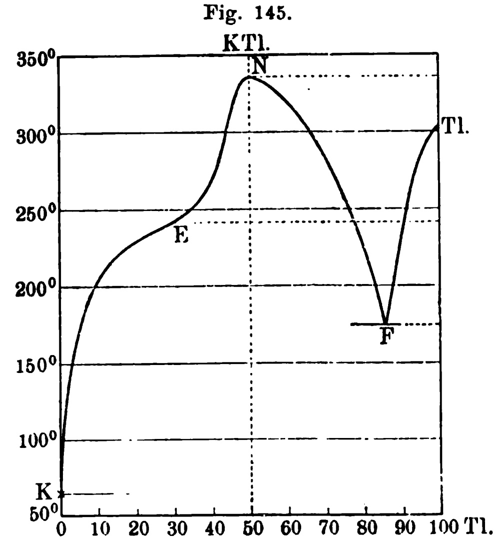


Fig. 145.



Kurnakow hat, teil weise in Gemeinschaf mit Puschin, verschie dene Legierungen de Metalle K, Na, Hg, Cd Pb, Bi, Sn und Tl unter sucht und viele merk würdige Resultate ge funden. In seiner erste(Arbeit studierte Kur nakow die Legierunge(K—Hg, Na—Ag, Na— Cd, Na—Bi und Na—Pb Die Schmelzpunkte de reinen Metalle sind 97 für Na, 62° für K un(—39° für Hg. Wird nu(Hg zu Na hinzugefügt so sinkt der Schmelz punkt zuerst regelmäfsi(bis 21,25° bei etwa 15 Atomprozenten Hg; dann steigt die Schmelzkurv in vier, durch Knicke getrennten Bogen bis 346° bei 66,74 Atomprozente(Hg, was der Formel NaHg entspricht; bei weiterem Zusatz von Hg sink die Schmelztemperatur. Für KHg_2 ergab sich ähnlich die Temperatu 269,7°. Zusammen mit Puschin untersuchte Kurnakow die Legie

rungen von Tl mit Na, K, Cd, Sn und Hg, und die Legierungen Na—K. Die Schmelzkurven für Tl — Sn und Tl — Cd hatten fast vollkommen die einfachste in Fig. 143 dargestellte Form. Dagegen ergaben Tl — Na und Tl — K die merkwürdigen in Fig. 144 und 145 dargestellten Schmelzkurven, die wohl keiner näheren Erklärung bedürfen. Die Punkte *N* und *M* entsprechen den Verbindungen NaTl und KTl.

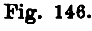
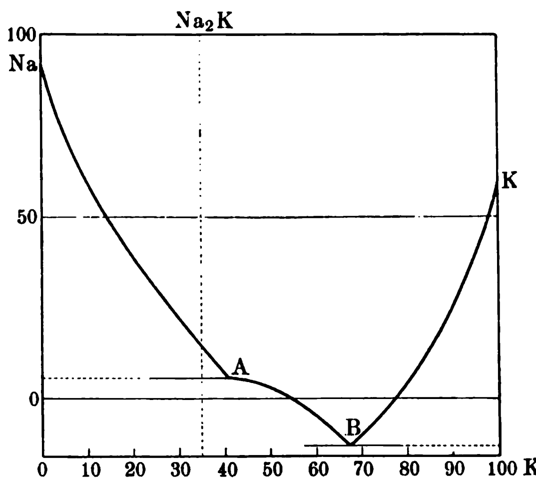


Fig. 146.



Ebenso merkwürdig ist die in Fig. 146 gegebene Schmelzkurve der Legierungen Na — K. Der Punkt *A* entspricht der Legierung Na : K = 1,497 : 1 und dem Schmelzpunkt 6,88°; bei *B* ist Na : K = 2 : 1 und der Schmelzpunkt gleich — 12,5°, während, wie oben erwähnt, die Schmelzpunkte von Na und K gleich 97,5° und 62,5° sind.

Heycock und Neville haben die Cu — Sn und vor allem die sehr interessanten Au — Al - Legierungen untersucht. Entgegen der Behauptung von Roberts-Austen (s. oben) finden diese Forscher, daſs die purpurfarbige Legierung, welche der Formel $AuAl_2$ entspricht, genau den gleichen Schmelzpunkt hat, wie reines Gold.

Kapp (1901) untersuchte die aus Bi, Sn, Pb und Cd gebildeten sechs Legierungen Bi — Sn, Bi — Pb, Bi — Cd, Sn — Pb, Sn — Cd und Pb — Cd. Die Kurven entsprachen dem einfachen Fall der Fig. 143. Die eutektischen Legierungen haben recht tiefliegende Schmelzpunkte, z. B. etwa 124° für die Legierung Pb — Bi.

Boudouard studierte die Legierungen Mg — Al, deren Schmelzkurve zwei Maxima und drei Minima aufweist; ferner die Legierungen Cd — Mg (drei Maxima, entsprechend CdMg, $CdMg_4$, $CdMg_{30}$ und zwei Minima bei 400° und 560°) und Cu — Mg (drei Maxima, entsprechend $CuMg_2$, CuMg, Cu_2Mg, und vier Minima).

Legierungen aus drei Metallen sind gleichfalls systematisch untersucht worden, z. B. von Stokes, Wright (Bi — Zn — Cd) und Charpy, welcher für die Pb — Bi — Sn-Legierungen den eutektischen Punkt bei 96° und der Zusammensetzung 32 Proz. Pb, 16 Proz. Sn, 52 Proz. Bi fand.

Einige Legierungen zeichnen sich durch einen aufserordentlich niedrigen Schmelzpunkt aus. Wir führen ihre Zusammensetzung nach den Untersuchungen von Mazzotto an, nach denen der Schmelzpunkt t_1 mit dem Erstarrungspunkt t_2 nicht zusammenfällt; in den Klammern sind die Schmelzpunkte der Bestandteile gegeben:

	Legierung Rose	Legierung Darcet	Legierung Wood	Legierung Lippowitz
Bi (260°)	48,66 Proz.	49,21 Proz.	52,43 Proz.	50,66 Proz.
Pb (325°)	24,00 „	32,55 „	25,84 „	24,97 „
Sn (230°)	27,34 „	18,44 „	14,73 „	14,24 „
Cd (320°)	—	—	6,99 „	10,13 „
Schmelzpunkt	96,8°	99,2°	75,5°	75,5°
Erstarrungspunkt . .	95,5°	95,0°	67,0°	66,8°

Hallock gelang es, eine flüssige Legierung herzustellen, indem er (bei geringer Komprimierung) ein Gemisch pulverförmiger Bestandteile der Woodschen Legierung bis 100° erhitzte.

Mit dem Schmelzen der Amalgame haben sich auch Schütz (1892) und Bachmetjew und Wsharow befafst.

Nicht metallische Schmelzmischungen besitzen in vielen Fällen ähnliche Eigenschaften wie die metallischen Legierungen. Gewissermafsen einen Übergang bilden die von Fay, gemeinsam mit Gillson und Achley untersuchten Legierungen Pb — Tl und Sb — Tl. Blei schmilzt bei 322°, Tellur bei 446°, die Verbindung PbTl bei 917°. Hierher gehören auch die Untersuchungen von Pélabon (1903) über die Mischungen Bi — S, AgS — BiS, SbS — BiS. Endlich können hierher auch die zahlreichen Untersuchungen über den Einflufs geringer Beimengungen von Metalloiden auf den Schmelzpunkt der Metalle, besonders des Eisens gerechnet werden. Aus naheliegenden Gründen sind besonders die Mischungen Fe — C vielfach studiert worden, z. B. von Roberts-Austen, Osmond, Tschernow und vielen anderen.

Eine spezielle Gruppe bilden die Untersuchungen über die Schmelzpunkte der Mischkrystalle. Bereits Schaffgotsch (1857) fand, dafs die Mischung von 54,3 Proz. KNO_3 und 45,7 Proz. $NaNO_3$ bei 226° schmilzt, während die Schmelzpunkte der Bestandteile 338° und 313° betragen. Ähnliche Untersuchungen sind von Guthrie angestellt worden. Es gelang Spring, ein Gemisch der Salze KNO_3

und $NaC_2H_3O_2$ (essigsaures Natron) bei 100° zu schmelzen, welche, gesondert, erst bei über 300° flüssig werden. Die gründlichste Untersuchung über die möglichen Formen der Schmelzkurven von Mischkrystallen ist von Bakhuis Roozeboom (1899) ausgeführt worden. Van Laar hat diese Kurven allgemein für binäre Mischungen und Legierungen untersucht.

Heinz, Batelli und Palazzo, Batelli und Martinetti, insbesondere aber Ssaposhnikow (1903) gemeinsam mit Helwich und Rdultowski haben Mischungen organischer Substanzen untersucht. Wir geben hier einige ältere Resultate:

Naphtalin	79,3°	Naphtalin	79,3°
Paraffin	52,4°	Spermacet	43,9°
1 Tl. Naphtalin, 3 Tl. Paraffin	45,2°	1 Tl. Naphtalin, 3,5 Tl. Spermacet	36,6°

Naphtalin	79,3°
Stearin	54,8°
1 Tl. Naphtalin, 3 Tl. Stearin	46,3°

Die hier angeführten Mischungen sind eutektische; andere Mischungen besitzen aufser dem angeführten Schmelzpunkte, noch einen zweiten, höher gelegenen.

Ssaposhnikow untersuchte die binären Mischungen von Naphtalin mit Orthonitrophenol, Dinitrophenol, Trinitrophenol (Pikrinsäure) und Trinitrokresol. Besonders die beiden letzten Substanzen gaben mit Naphtalin merkwürdige Schmelzkurven. Naphtalin schmilzt bei 80°, Trinitrokresol bei 103°; die Schmelzkurve der Mischung hat zwei Minima (76,4° und etwa 86°) und ein Maximum (124,5°), welches gleichen molekularen Mengen der beiden Bestandteile entspricht.

In den Rapports répresentés au Congrès intern. de Physique, Vol. I, p. 363, Paris 1900 befindet sich ein interessanter Artikel von Roberts-Austen und Stansfield über Legierungen. Interessante Einzelheiten finden sich im Buche: Gages, Les Alliages métalliques. Paris, Gauthier-Villars (Encyclopédie scientifique des aide-mémoire).

§ 4. **Unterkühlung.** Wir haben bereits S. 581 erwähnt, dafs man bei langsamer Abkühlung Flüssigkeiten bis zu einer Temperatur bringen kann, welche bedeutend niedriger ist, als die Schmelztemperatur oder die ihr gleiche gewöhnliche Erstarrungstemperatur. Eine unterkühlte Flüssigkeit erstarrt fast stets, wenn sie stark geschüttelt oder, z. B. mit einem Glasstäbchen, umgerührt wird, oder wenn ein Luftstrom in dieselbe hineingeblasen wird und jedenfalls wenn man in dieselbe ein kleines Stück derselben festen Substanz wirft, aus welcher sich die Flüssigkeit durch Schmelzen bildete. Man hat früher gemeint,

dafs der vollkommen ruhige Zustand der Flüssigkeit zu der Unterkühlung derselben unbedingt erforderlich sei. **Despretz** und **Monti** fanden jedoch, dafs eine Flüssigkeit auch während starker Bewegung bedeutend unterkühlt werden könne. **Monti** kühlte gekochtes Wasser bis -7^0 ab, wobei er dasselbe die ganze Zeit hindurch stark umrührte. Hierdurch fällt die Hypothese des labilen Gleichgewichts der Moleküle in unterkühlte Flüssigkeit, von dem man glaubte, dafs dasselbe durch die mechanische Wirkung von Erschütterungen gestört werde.

Fig. 147.

Fahrenheit bemerkte (1724) zum erstenmal, dafs Wasser sich unter 0^0 abkühlen läfst. **Gay-Lussac** zeigte darauf, dafs man Wasser bis -12^0 abkühlen kann, wenn man es mit einer Schicht Öl bedeckt. **Despretz** kühlte Wasser in Thermometerröhren sogar bis -20^0 ab. Der in Fig. 147 abgebildete Apparat ist zur Demonstration der Unterkühlung von Wasser sehr geeignet. Er besteht aus einem Thermometer, dessen Reservoir von einem Glasgefäfs umgeben ist, welches Wasser enthält. Kühlt man den unteren Teil des Apparates langsam ab, indem man ihn in eine Kältemischung taucht, oder ihn mit Tüll umhüllt, welcher mit Äther benetzt wird, so läfst sich das Wasser leicht bis -8^0 unterkühlen. Schüttelt man dann den Apparat, so gefriert das Wasser momentan, wobei das Thermometer auf 0^0 steigt. Unterkühlung des Wassers beobachtet man auch in der Natur; so z. B. findet bisweilen im Meerwasser Unterkühlung statt. Gefriert es dann plötzlich, etwa vielleicht infolge der Bewegung, die durch einen Fisch hervorgerufen wird, so bilden sich plötzlich grofse Mengen Eis.

Unterkühlung läfst sich leicht an Flüssigkeitstropfen bewerkstelligen, die in einer anderen Flüssigkeit schwimmen, wie bei den bekannten Versuchen von **Plateau** (Bd. I). **Dufour** kühlte Wassertropfen, die in einem Gemisch von Chloroform und Mandelöl schwammen, bis -20^0 ab. Schwefeltropfen in einer Lösung von Chlorzink konnten bis 20^0 abgekühlt werden, obgleich der Schmelzpunkt von Schwefel 110^0 beträgt. Phosphor, welcher bei 44^0 schmilzt, kann unter Wasser, ohne zu erstarren, bis 25^0 abgekühlt werden. Hierbei ist es interessant, dafs schon das kleinste Stück weifsen Phosphors, welches in die unterkühlte Flüssigkeit fällt, die Erstarrung derselben bewirkt, während roter Phosphor diese Wirkung nicht hervorruft.

Hierher gehört auch die Unterkühlung geschmolzener Salze, wie z. B. Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$), unterschwefligsaures Natron ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) u. a. Wir erhalten hier jedoch bei Erwärmung Salzlösungen in krystallisiertem Wasser, d. h. unterkühlte **Lösungen**. Wirft man in eine derartige Flüssigkeit ein kleines Stück desselben

Salzes, so beginnt sofort Krystallisation; nach einiger Zeit erstarrt die ganze Masse, wobei eine bedeutende Wärmemenge frei wird.

Wir haben die Erscheinung der Unterkühlung von Flüssigkeiten kurz beschrieben und wollen nun diejenigen Erscheinungen näher betrachten, welche beim Erstarren einer solchen Flüssigkeit beobachtet werden. Gerade in letzter Zeit sind zahlreiche Arbeiten über diesen Gegenstand veröffentlicht worden; hierher gehören in erster Linie die Untersuchungen von Ostwald und Tammann und den Schülern dieser beiden Forscher. Wir müssen uns hier mit einem kurzen Hinweis auf das Wesentlichste begnügen.

Wird die Flüssigkeit immer weiter abgekühlt, so sind verschiedene Fälle möglich. Die Flüssigkeit kann, ohne merkbare Krystallisation zu zeigen, immer zäher werden, und zuletzt in eine amorphe, zuweilen glasharte Masse übergehen. Wir sahen bereits (S. 584), dafs Tammann den Zustand eines solchen harten Körpers eben nur als den einer weit unterkühlten Flüssigkeit betrachtet, nicht aber als besonderen „festen" Zustand.

In anderen Fällen geht die Flüssigkeit in den festen, d. h. krystallinischen Zustand über; es findet Krystallisation statt und dieser Übergang ist es, der in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Die Krystallisation kann von selbst, spontan einsetzen, oder durch „Impfung", d. h. durch Einführung einer sehr kleinen Quantität des festen Körpers hervorgerufen werden.

Tammann hat 153 Stoffe untersucht; von diesen konnten 59 in dem oben erwähnten glasigen Zustande erhalten werden; die übrigen konnten nicht so weit, aber immerhin um 10 bis 20° und mehr unterkühlt werden.

Hat an einer bestimmten Stelle die Krystallisation begonnen, so schreitet sie nach allen Richtungen, oder, wenn die Flüssigkeit sich in einer dünnen Röhre befindet, in einer Richtung mit einer bestimmten Geschwindigkeit vorwärts. Gernez (1882) war wohl der erste, der diese Geschwindigkeit untersuchte; er fand, dafs sie der Gröfse der Unterkühlung proportional sei. Auch Tumlirz und Moore fanden, dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit mit wachsender Unterkühlung beständig gröfser wird.

Tammann hat zuerst (1897) gezeigt, dafs dies Resultat nicht richtig sein könne. An einer Reihe von Stoffen zeigte er, dafs die Krystallisationsgeschwindigkeit, die wir mit v bezeichnen wollen, mit wachsender Unterkühlung zuerst wächst, dann in ziemlich weiten Temperaturgrenzen konstant bleibt und nachher wieder kleiner wird. Bei sehr bedeutenden Unterkühlungen, wenn die Substanz zäh, oder sogar hart wird, kann v zu einem unmerklich kleinen Wert herabsinken.

Ferner zeigte Tammann, dafs man bei dem Krystallisieren einer unterkühlten Flüssigkeit, aufser der Geschwindigkeit v, noch eine andere

charakteristische Gröfse, die Krystallisationsfähigkeit, in Betra
zu ziehen hat. Diese Gröfse wird durch die Anzahl n von Kernen, d.
Krystallisationszentren, bestimmt, die sich in einem bestimmten Volum
innerhalb einer gegebenen Zeit spontan bilden. Diese Gröfse wäc
mit wachsender Unterkühlung, erreicht ein Maximum, um dann wie
schnell zu sinken. Die Maxima von v und n entsprechen zwei ga
verschiedenen Temperaturen.

Als treffliche Illustration kann das Verhalten von Betol (Salic
säure-β-naphthyläther, $C_6H_4(OH)COO.C_{10}H_7$) dienen, welches bei
schmilzt. Hier ist das Maximum von v bei etwa 75°, dagegen d
Maximum von n bei etwa 16°, wo v praktisch gleich Null ist.
etwa 30° ist andererseits n gleich Null und ebenso unterhalb —
bedeutende Werte von n wurden nur zwischen 20° und 10°, also
einer Unterkühlung um etwa 75° bis 85° beobachtet. Um n bei ei
Temperatur t bestimmen zu können, mufs der geschmolzene Stoff zue
bis zur Temperatur t abgekühlt werden; die hierbei sich bildend
Kerne bleiben aber unsichtbar, weil hier v fast gleich Null ist. Nachd
die Schmelze eine Zeit lang bei t^0 gehalten wurde, mufs sie schnell
etwa 75° erwärmt werden, wo sich keine neuen Kerne bilden könn
aber die bereits gebildeten schnell wachsen, sichtbar werden und
zählt werden können.

Piperin schmilzt bei 129°; oberhalb 80° und unterhalb 0°
n unmerklich klein; das Maximum von n liegt bei 40°, d. h. bei ei
Unterkühlung um 89°. Das Maximum von v liegt bei etwa 100°.

Wir müssen uns mit diesen Angaben begnügen. Weitere Arbei
sind in der Litteraturübersicht angegeben.

Während die Unterkühlung von Flüssigkeiten eine leicht zu be
achtende und sehr häufige Erscheinung ist, ist die Überhitzu
fester Körper bisher wohl nur von Barus am Naphtalin be
achtet worden.

§ 5. Änderung des Volumens beim Schmelzen. Der Üb
gang der Körper aus dem festen Zustande in den flüssigen und u
gekehrt ist stets von einer Volumänderung begleitet, welche entwe
plötzlich oder während einer gewissen Temperaturänderung in
Nähe des Schmelzpunktes allmählich vor sich geht. Bei der Mehrz
der Körper ist während des Schmelzens eine Zunahme des Volum
zu bemerken. Die umgekehrte Erscheinung, d. h. eine Verringeru
des Volumens beim Schmelzen, macht sich nur bei wenigen Körp
bemerkbar und stellt gewissermafsen eine Ausnahme der allgemei
Regel dar. Einige Körper zeigen unregelmäfsige Volumänd
rungen in der Nähe des Schmelzpunktes, die auf Änderungen
inneren Struktur der Substanz hinweisen, welche dem Übergange
dem festen Zustande in den flüssigen vorangehen.

Das gröſste Interesse bietet die Abnahme des Volumens von H_2O beim Übergang aus dem festen Zustande in den flüssigen, d. h. beim Übergang von Eis in Wasser. Hällström hat zuerst (1827) diese Erscheinung untersucht, indem er die Dichtigkeit des Eises und des Wassers bei 0° bestimmte. Er fand, daſs das Volumen des Eises bei 0° gleich ist 0,9 des Volumens von Wasser bei der nämlichen Temperatur.

Fig. 148.

Sehr sorgfältige Untersuchungen des Volumens von Eis und anderen Substanzen im Moment des Schmelzens sind von Kopp (1855) angestellt worden, welcher den in Fig. 148 abgebildeten Apparat benutzte. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird in eine offene Glasröhre *aa* gegossen, welche sich in einem breiteren Glasgefäſse befindet, das mit Wasser, Terpentinöl oder Olivenöl gefüllt ist. Diese Flüssigkeit erfüllt ebenfalls einen Teil der Kapillarröhre, welche durch den Korkverschluſs des Gefäſses geht. Der ganze Apparat befindet sich in Öl, welches allmählich von unten erwärmt wird. Ist die Wärmeausdehnung des Glasgefäſses und der in ihm enthaltenen Flüssigkeit bekannt, so läſst sich die Volumänderung der in der Röhre *aa* befindlichen Substanz bestimmen. Dieses Volumen ist besonders sorgfältig für Temperaturen, welche dem Schmelzpunkte dieser Substanz nahe liegen, bestimmt worden. Bei der Untersuchung von Wasser wurde der Apparat mit Terpentinöl gefüllt. Kopp fand, daſs 1 ccm Wasser bei 0° ein Volumen von 1,102 ccm Eis ergiebt, oder daſs 1 Vol. Eis 0,908 Vol. Wasser giebt. Hiernach ist die Dichtigkeit δ des Eises bei 0° im Vergleich zu Wasser bei 4° gleich $\delta = 0,9073$. Plücker und Geiſsler fanden $\delta = 0,9158$; Brunner erhielt $\delta = 0,918$; Bunsen $\delta = 0,91674$, wobei die Dichtigkeit des Wassers bei 0° gleich 0,999 88 angenommen war. Dufour bestimmte die Dichtigkeit eines Gemisches von Öl und Chloroform, in welchem Eis bei 0° in jeder ihm gegebenen Lage verharrte, und fand $\delta = 0,9178$; für die Gröſse der Ausdehnung fand er 0,0895, d. h. etwa $^1/_{11}$. Zakrzewski wiederholte die Versuche von Bunsen und fand $\delta = 0,91666$.

In neuester Zeit haben Nichols, Barnes und Vincent die Dichte des Eises bei 0° bestimmt. Sie fanden folgende Zahlen:

Nichols (1899)	0,9161 (künstliches Eis).
„ „	0,9181 (natürliches Eis).
Barnes (1901)	0,9166 (Fluſseis).
Vincent (1902)	0,9160 (künstliches Eis).

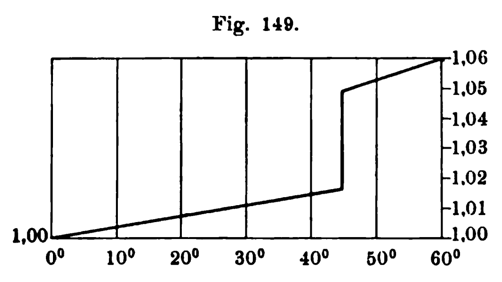
Die Zahl 0,9160 dürfte wohl der wahren Dichte des reinen Eises bei 0° sehr nahe kommen.

Pettersson hat mittels eines besonderen Dilatometers das Gefrieren von Wasser, Essigsäure und Ameisensäure untersucht. Verschiedene organische Substanzen sind von Ferche (Benzol), Batelli und Palazzo (Naphtalin u. a.) und Heydweiller (1897, Benzol, Phenol, Menthol, Thymol, Naphtalin und Stearinsäure) untersucht worden.

Eine Volumverringerung beim Schmelzen zeigen aufser Wasser noch folgende Substanzen: Wismut, Antimon, Gufseisen, Legierungen von 1 Teil Bi mit 4 Teilen Sb oder mit $^1/_4$ Teil Na. Arons findet, dafs salpetersaures Kalium ebenfalls eine Volumverringerung beim Schmelzen erfährt.

Ermann und insbesondere Kopp haben eine Reihe von Körpern untersucht, welche sich beim Schmelzen ausdehnen oder eine unregelmäfsige Ausdehnung zeigen. Wir geben hier die interessantesten Resultate, zu denen diese Forscher gelangten.

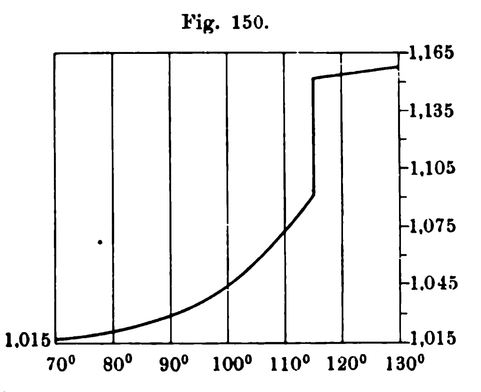
Fig. 149.



In Fig. 149 stellen die Abscissen die Temperaturen dar, die Ordinaten die Volumänderungen von Phosphor. Bis 44° dehnt sich Phosphor regelmäfsig aus, wobei der Ausdehnungskoffizient $\alpha = 0{,}000\,383$ ist. Bei 44° vergröfsert sich das Volumen plötzlich um 3,43 Proz., darauf dehnt sich der flüssige Phosphor wiederum regelmäfsig aus, wobei $\alpha = 0{,}000\,506$ ist.

Fig. 150 veranschaulicht die Volumänderung von Schwefel. Zwischen 78° und der Schmelztemperatur 115° wird das Volumen durch einen Ausdruck von der Form $v = a + bt + ct^2$ ausgedrückt; bei 115° erfolgt eine Volumvergröfserung um 5 Proz. Der flüssige Schwefel dehnt sich dann weiterhin regelmäfsig aus, wobei $\alpha = 0{,}000\,460$ beträgt.

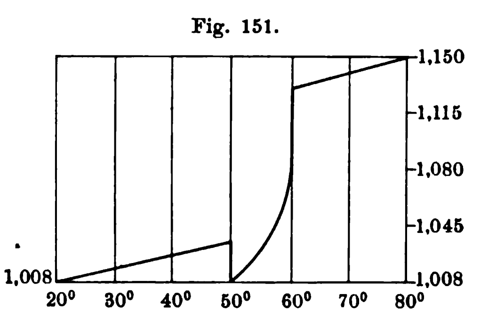
Fig. 150.



Das Volumen des Stearins ändert sich in sehr eigentümlicher Weise, wie aus Fig. 151 ersichtlich ist. Nimmt man das Volumen desselben bei 0° als Einheit an, so zeigt sich, dafs das Volumen bis 50° regelmäfsig bis 1,038 zunimmt. Bei 50° tritt plötzlich eine Volum-

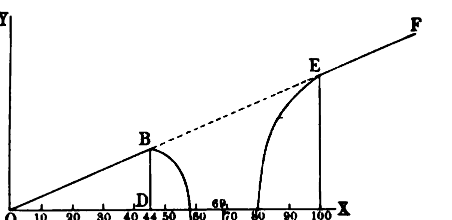
verringerung bis 1,0076 ein; darauf wächst es rasch weiter und wird bei 60° gleich 1,0759. Bei 60° schmilzt Stearin, und hierbei wächst das Volumen bis 1,129; weiterhin dehnt sich das geschmolzene Stearin regelmäfsig aus und erreicht bei 80° das Volumen 1,150. Das Volumen des Wachses ändert sich im Moment des Schmelzens nicht; es wächst aber sehr schnell zwischen 35° und dem Schmelzpunkt, welcher 64° beträgt.

Fig. 151.



Die Legierung Rose (S. 590) zeigt eine sehr eigentümliche Anomalie, wie aus Fig. 152 zu ersehen ist; die Linie *OBCEF* giebt das Gesetz der Volumänderung wieder. Die Anomalie, nämlich eine bedeutende Volumverringerung, tritt zwischen 44° und 98° auf. Diese Legierung besitzt die gröfste Dichte bei 69°, wo das Volumen bedeutend geringer ist als bei 0°. Die flüssige Legierung dehnt sich völlig regelmäfsig aus, wobei die Gerade *EF* die Fortsetzung der Geraden *OB* bildet.

Fig. 152.



Mit der Untersuchung der Volumänderungen der Metalle während des Schmelzens haben sich Nies und Winkelmann, E. Wiedemann, Roberts und Wrightson, Mallet, Vincentini und Omodei, Grunmach (Hg. 1902), Hess (1904) u. a. beschäftigt. Vincentini und Omodei erhielten für die Volumänderung Δ beim Übergang der Metalle aus dem festen in den flüssigen Zustand folgende Zahlenwerte, welche diese Änderung in Prozenten des Volumens ausdrücken:

	Δ Proz.		Δ Proz.
Pb	3,39	K	2,6
Cd	4,72	P	3,5
Sn	2,80	Hg	3,67
Na	2,5	Bi	— 3,31

	Δ Proz.	
Wasser	— 9,1	(Bunsen)
Ameisensäure	12,3	(Pettersson)
Essigsäure	12,6	„

Mallet hatte für Quecksilber $\Delta = 3,7$ Proz. gefunden. Grunmach (1902) fand, dafs die Volumenzunahme des Quecksilbers beim Schmelzen 5,098 Proz. beträgt.

Die Ausdehnung von Basalt, Augit und Orthoklas beim Schmelzen hat Joly (1897) gemessen.

Batelli hat die Volumänderung einiger organischer Substanzen bei ihrem Schmelzen bestimmt. Das Volumen eines Grammes Substanz nimmt um $v' - v$ ccm zu beim Schmelzpunkt t:

	t^0	$v' - v$
Naphtalin	79,2	0,146
Paraffin	56,0	0,078
Spermacet	43,9	0,098
Nitronaphtalin	56,0	0,078

Toepler (1894) bestimmte die Volumänderung verschiedener Elemente beim Schmelzen. Er findet, dafs die Volumzunahme eines Grammes Substanz eine periodische Funktion des Atomgewichtes sei, welche in jeder der Gruppen des Mendelejeffschen Systems mit der Zunahme des Atomgewichtes abnimmt. Er bestätigte ferner das von Billet gefundene Resultat, dafs das Volumen des Jods im Moment des Schmelzens um 21 Proz. zunimmt.

Bei reinen Stoffen findet die Volumenänderung plötzlich, d. h. bei einer konstanten Temperatur T_0 statt, welche eben die Schmelztemperatur ist. Bei unreinen Stoffen beginnt das schnelle Wachsen des Volumens bereits vor Erreichung der Temperatur T_0. Es sei nun v das Volumen des festen Stoffes, $v + \Delta_1 v$ und $v + \Delta_2 v$ die Volumen bei den Temperaturen T_1 und T_2. Tammann hat gezeigt, dafs der Schmelzpunkt T_0 des reinen Stoffes in diesem Falle nach der Formel

$$T_0 = \frac{T_1 \Delta_1 v - T_2 \Delta_2 v}{\Delta_1 v - \Delta_2 v}$$

berechnet werden kann. Frl. Sobolewa hat diese Methode, den Schmelzpunkt T_0 einer ideal reinen Substanz aus Beobachtungen mit einer unreinen (käuflichen oder absichtlich verunreinigten) zu bestimmen, experimentell an mehreren Stoffen geprüft, wobei es sich erwies, dafs diese Methode die gesuchte Temperatur T_0 mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^0$ ergiebt.

§ 6. Anwendung der Thermodynamik auf den allgemeinen Fall des Überganges der Substanz aus einem Zustande in den anderen. Die Formeln, welche wir hier zunächst entwickeln werden, beziehen sich in gleicher Weise auf eine ganze Reihe verschiedener

Fälle, in denen eine Substanz aus dem einen Zustande (im engeren Sinne des Wortes) in einen anderen übergeht: auf den Übergang aus dem festen Zustande in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen, aus dem festen in den gasförmigen, aus einem allotropischen Zustande in einen anderen u. s. w. Indem wir zunächst nicht auf einen bestimmten Fall eingehen, nehmen wir an, dafs eine Substanz bei Erhöhung der Temperatur aus einem gewissen ersten Zustande (z. B. aus dem festen oder flüssigen) in einen gewissen zweiten (z. B. in den flüssigen oder gasförmigen) übergehe. Ferner nehmen wir an, wir hätten eine Gewichtseinheit einer Substanz bei der Temperatur t, und ein gewisser Teil μ dieser Substanz befände sich im zweiten Zustande (z. B. sei geschmolzen oder verdampft), so dafs der Teil $1 - \mu$ noch im ersten Zustande verbleibt. Die Gröfsen t und μ betrachten wir als unabhängig Veränderliche, die den Zustand der Substanz vollständig bestimmen. Der Druck p und die Temperatur t, bei welcher sich die Substanz befindet, sind in allen Fällen durch eine gewisse Gleichung verbunden, so dafs man setzen kann:

$$p = f(t) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

In dem folgenden Paragraphen werden wir den strengen Nachweis liefern, dafs eine solche Abhängigkeit in allen denjenigen Fällen bestehen mufs, auf die sich die hier entwickelte Theorie bezieht. In dem Falle des Überganges aus dem festen in den flüssigen Zustand kann sich die von uns betrachtete Substanz offenbar nur bei der dem Druck p entsprechenden Schmelztemperatur t befinden. Auf S. 581 wurde darauf hingewiesen, dafs in diesem Falle $t = F(p)$ ist; hiernach ist $p = f(t)$. In dem Falle des Überganges der Körper aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen, wobei die Dämpfe immer gesättigt sind, ist p eine Funktion von t, wie aus dem Elementarkursus der Physik bekannt ist, d. h. die Spannkraft des gesättigten Dampfes einer gegebenen Substanz ist nur eine Funktion der Temperetur. Bezeichnen wir ferner die specifischen Volumina der Substanz im ersten und zweiten Zustande mit s und σ, dann ist das ganze Volumen v, welches von einer Gewichtseinheit der Substanz eingenommen wird, gleich

$$v = (1 - \mu) s + \mu \sigma = s + \mu (\sigma - s) \quad \ldots \quad (6)$$

Hiernach ist

$$\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

Die Gröfsen s und σ sind Funktionen der Temperatur. Ändert man die Temperatur um dt und die Menge der im zweiten Zustande befindlichen Substanz um $d\mu$, so bildet dies eine unendlich kleine und zweifellos umkehrbare Zustandsänderung der Substanz, auf welche beide Hauptsätze der Thermodynamik anwendbar sind. Die Wärme-

menge dQ, welche bei dieser Zustandsänderung von der Substanz absorbiert wird, schreiben wir in der Form

$$dQ = X d\mu + Y dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Die physikalische Bedeutung der Gröfsen X und Y ist leicht zu definieren. Wenn $t = Const$ ist, so stellt $dQ = X d\mu$ die Wärmemenge dar, welche für den Übergang der Menge $d\mu$ der Substanz aus dem ersten Zustande in den zweiten, ohne Änderung der Temperatur, erforderlich ist. Offenbar ist $dQ = \varrho\, d\mu$, wo ϱ die **latente Wärme** des Überganges einer Gewichtseinheit der Substanz aus dem ersten in den zweiten Zustand ist. Die latente Wärme ϱ ist eine Temperaturfunktion

$$\varrho = \varphi(t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Vergleicht man die beiden Ausdrücke für dQ bei $t = Const$, so sehen wir, dafs

$$X = \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

ist. Wenn bei $\mu = Const$ die Temperatur um dt abnimmt, so dient die Wärmemenge $dQ = Y dt$ lediglich zur Erwärmung der ganzen Gewichtseinheit der Substanz um dt Grade. Bezeichnen wir mit $C dt$ und $c dt$ die Wärmemengen, welche zur Erwärmung der Gewichtseinheiten der Substanz im ersten und im zweiten Zustande um dt erforderlich sind, unter der Bedingung, dafs $\mu = Const$, d. h. bei derjenigen Druckänderung, welche unbedingt die Temperaturerhöhung begleiten mufs, damit letztere nicht den Übergang der Substanz aus dem einen Zustande in einen anderen bewirke. C und c sind also die Wärmekapazitäten der Substanz in den beiden Zuständen unter der Bedingung, dafs das System ein zweiphasiges bleibt.

Es wäre richtiger C_μ und c_μ statt C und c zu schreiben, entsprechend der allgemeinen Bezeichnung der Wärmekapazität bei konstantem x mit c_x, s. S. 463.

Offenbar ist

$$dQ = (1 - \mu) C dt + \mu c dt = [C - \mu(C - c)] dt \quad . \quad (10.a)$$

Wir hatten jedoch bei $\mu = Const$ den Wert $dQ = Y dt$, folglich ist

$$Y = C - \mu(C - c) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Auf diese Weise ist die physikalische Bedeutung der Koeffizienten X und Y in (8) klargestellt. Die Formeln (8), (10) und (12) ergeben

$$dQ = \varrho\, d\mu + [C - \mu(C - c)] dt \quad . \quad . \quad . \quad (11.a)$$

Der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik führten uns zu folgenden zwei Formeln, welche wir jetzt benutzen wollen

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = A\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial t}\frac{\partial p}{\partial \mu}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} - \frac{\partial Y}{\partial \mu} = \frac{X}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

s. (42), S. 467 und (54), S. 506, wo $x = \mu$, $y = t$ zu setzen ist, so dafs in der zweiten Formel $\frac{\partial T}{\partial y} = 1$, $\frac{\partial T}{\partial \mu} = 0$ ist, da T und μ unabhängig Veränderliche sind. Es ist leicht verständlich, dafs Formel (13) der Formel (56, a), S. 507, entspricht, wo statt X und Y die Bezeichnungen X_t und c_x eingeführt sind. Eine dritte Formel erhalten wir, wenn wir die rechten Seiten der Formeln (12) und (13) einander gleich setzen.

Wir sahen, dafs $X = \varrho$, siehe (10); Formel (11) ergiebt ferner $\frac{\partial Y}{\partial \mu} = c - C$. In Formel (12) ist $\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s$, s. (7), und $\frac{\partial p}{\partial \mu} = 0$ einzusetzen, denn p hängt nur von der Temperatur ab. Auf diese Weise ergeben (12) und (13)

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = A(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = \frac{\varrho}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

$$\varrho = A\,T(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Diese Grundformeln in der Lehre vom Übergang einer Substanz aus dem einen Zustande in den anderen werden wir auch in den folgenden Kapiteln anwenden.

Wir wollen nun zuerst für $d\,Q$ einen einfachen Ausdruck ableiten. Formel (15) giebt

$$c - C = \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} = T\frac{\partial\left(\frac{\varrho}{T}\right)}{\partial t}.$$

Setzen wir dies in (11, a), so erhalten wir

$$d\,Q = C\,dt + \mu\,T\frac{\partial\left(\frac{\varrho}{T}\right)}{\partial t}dt + \varrho\,d\mu$$

oder, wie man sich leicht überzeugt

$$d\,Q = C\,dt + T\,d\left(\frac{\mu\varrho}{T}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16, a)$$

Im letzten Gliede steht das vollständige Differential der Gröfse $\frac{\mu\varrho}{T}$ nach den Variabeln t und μ, wobei ϱ nur von t abhängt.

Wir gehen nun zur Ableitung der interessanten Formeln über, welche die Wärmekapazitäten C und c mit den Wärmekapazitäten C_p und c_p einer Substanz in zwei Zuständen bei demselben Druck p oder bei derselben Temperatur t in Beziehung setzen, bei welchen der Übergang der Substanz aus dem einen Zustande in den anderen stattfindet. Wir werden hierbei, um Mifsverständnissen vorzubeugen, gewisse Differentialquotienten in Klammern setzen und unten als Index den Buchstaben derjenigen Gröfse beifügen, welche konstant bleibt. Auf die Notwendigkeit der Anwendung dieser Methode wurde auf S. 440 hingewiesen. Die Gröfse $\frac{\partial p}{\partial t}$, welche in den Formeln (14) und (16) vorkommt, ist in der Form $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$ zu schreiben, da p und t unter der Bedingung $\mu = Const$ sich ändern, d. h. unter der Bedingung, dafs t die Temperatur des Überganges bleibe und dafs die Zustandsänderung der Substanz nicht von einem Übergange eines Teiles derselben aus einer Phase in die andere begleitet werde. Diese Gröfse $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$ darf nicht mit der Gröfse $\frac{\partial p}{\partial t}$ verwechselt werden, welche in vielen Formeln im dritten Kapitel vorkam und in der Form $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v$ zu schreiben wäre, da dort das Volumen v als konstant vorausgesetzt wurde. Wir hatten auf S. 509 die allgemeine Formel (60, a)

$$dQ = C_p dt - AT\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dp.$$

In unserem Falle sind p und t durch die Gleichung $p = f(t)$ in Beziehung gesetzt, so dafs sich bei $\mu = Const$ ergiebt

$$dQ = C_p dt - AT\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu dt = C dt,$$

da wir bei $\mu = Const$ die Gleichung $dQ = C dt$ angenommen haben; ferner ist $v = s$, folglich

$$C = C_p - AT\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu \quad \ldots \quad (17,\text{a})$$

Analog haben wir

$$c = c_p - AT\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu \quad \ldots \quad (17,\text{b})$$

Der letzte Faktor $\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$ ist in (17, a) und (17, b) ein und derselbe; die vorletzten Faktoren sind verschieden: $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \alpha s_0$, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \alpha' \sigma_0$, wo α und α' die Ausdehnungskoeffizienten bei kon-

stantem Druck, s_0 und σ_0 die specifischen Volumina beim ersten und zweiten Zustande sind.

Eine bemerkenswerte Formel erhält man, wenn man (17, b) von (17, a) subtrahiert und auf der rechten Seite die Differenz $C - c$ der Formel (15), auf der linken Seite aber $A T \frac{\partial p}{\partial t}$ der Formel (16) entnimmt. Dann ist

$$C_p - c_p = \frac{\varrho}{T} - \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \left[\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p\right] \frac{\varrho}{\sigma - s} \cdot \quad (17, c)$$

oder

$$c_p = C_p + \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \frac{\partial}{\partial t} lg \frac{\sigma - s}{T} \quad . \; . \; . \quad (17, d)$$

Diese Formel gewährt die Möglichkeit, c_p für gesättigten Dampf zu berechnen.

Die Formel (16), S. 601, giebt uns den Ausdruck für $\frac{\partial p}{\partial t}$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\varrho}{A T (\sigma - s)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (18)$$

Die Formeln (17, a) und (17, b) werden vereinfacht, wenn man in sie den Ausdruck (18) einsetzt.

Zu Beginn dieses Kapitels gingen wir von der Voraussetzung aus, dafs die Temperatur des Überganges t vom Druck p abhängt, und dafs folglich die Beziehung $t = F(p)$ oder $p = f(t)$ besteht. Wir wollen nun beweisen, dafs zwischen t und p eine Gleichung bestehen mufs, und dafs folglich unsere Voraussetzung richtig ist. Es seien Φ_1 und Φ_2 die thermodynamischen Potentiale der Gewichtseinheiten der Substanz in den beiden Zuständen; jedes von ihnen ist eine Funktion von p und t. Wenn die Menge $d\mu$ der Substanz aus dem ersten in den zweiten Zustand übergeht, so ändert sich das Potential Φ des ganzen Systems um die Gröfse $d\Phi = (\Phi_2 - \Phi_1)\, d\mu$. Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn $d\Phi = 0$ ist (S. 525), denn p ist gegeben, das Volumen v aber kann sich beim Übergang aus dem einen Zustande in den anderen ändern. Die Bedingungsgleichung $d\Phi = 0$ ergiebt $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$, oder genauer $\Phi_2(p,t) - \Phi_1(p,t) = 0$. Dies ist die Gleichung, welche p und t in Beziehung setzt und die Richtigkeit unserer Voraussetzung, dafs $p = f(t)$, beweist. Es ist interessant, die Formel (18) aus der Gleichung $\Phi_2 - \Phi_1 = 0$ abzuleiten. Diese Gleichung ergiebt

$$\frac{\partial (\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} dt + \frac{\partial (\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial p} dp = 0 \quad . \; . \quad (19, a)$$

Die Formeln (74), S. 521, ergeben $\frac{\partial \Phi_1}{\partial t} = - S_1$ und $\frac{\partial \Phi_2}{\partial t} = - S_2$, wo S_1 und S_2 die Entropien der Gewichtseinheiten der Substanz in den

beiden Zuständen derselben bedeuten. Das erste Glied in Formel (19, a) ist folglich gleich $-(S_2 - S_1)$. $S_2 - S_1$ stellt aber die Zunahme der Entropie des Systems dar, welche beim Übergange einer Gewichtseinheit der Substanz aus dem ersten Zustande in den zweiten stattfindet. Aus der Definition der Entropie folgt, dafs diese Zunahme gleich ist der zugeströmten Wärme, dividiert durch T. Die zugeströmte Wärme ist ϱ, so dafs $S_2 - S_1 = \frac{\varrho}{T}$ und folglich

$$\frac{\partial(\Phi_2 - \Phi_1)}{\partial t} = -\frac{\varrho}{T} \quad \ldots\ldots \quad (19,\text{b})$$

Ferner ergiebt die dritte Formel (74), S. 521, in welcher v das specifische Volumen (jetzt durch s und σ bezeichnet) bedeutet,

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial p} = A s, \qquad \frac{\partial \Phi_2}{\partial p} = A \sigma \quad \ldots \quad (19,\text{c})$$

Substituiert man (19, b) und (19, c) in (19, a) und dividiert durch dt, so erhält man

$$-\frac{\varrho}{T} + A(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} = 0,$$

dies ist aber die Gleichung (18). Sie ergiebt

$$dt = \frac{A\,T(\sigma - s)}{\varrho}\,dp \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

§ 7. **Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt.** Wir wenden jetzt die im vorhergehenden Paragraphen entwickelten Formeln auf den Fall des Überganges einer Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand an. Dann ist p der Druck, unter dem sich die teils feste, teils flüssige Substanz befindet; t ist die dem Druck p entsprechende Schmelztemperatur, ϱ die latente Schmelzwärme, s und σ die specifischen Volumina der festen und der flüssigen Substanz. Die Differenz $s - \sigma$ ist im allgemeinen eine im Vergleich zu s und σ kleine Gröfse; wählt man als Gewichtseinheit das Kilogramm und das Kubikmeter, so ist z. B. für Wasser $\sigma = 0{,}001$, für Eis $s = 0{,}001\,091$. C und c sind dann die Wärmekapazitäten des Eises und des Wassers, unter der Voraussetzung, dafs die Änderung der Temperatur um 1^0 von der nötigen Druckänderung, entsprechend der in der Formel $p = f(t)$ ausgedrückten Beziehung, begleitet werde.

Formel (16) oder (20) gewährt die Möglichkeit, den Einflufs des Druckes auf den Schmelzpunkt zu berechnen. Die Differenz $\sigma - s$ ist eine kleine Gröfse, und das Experiment bestätigt, dafs grofse Änderungen des Druckes p verhältnismäfsig sehr geringe Änderungen der Temperatur t bewirken. Wir können daher innerhalb weiter Grenzen der Druckänderung annehmen, dafs dt proportional dp sei, d. h. dafs

die Formel (20) richtig sei, nicht nur für endliche, sondern sogar für recht groſse Drucksteigerungen. Es sei θ die Änderung der Schmelztemperatur, welche durch die Änderung des Druckes um eine Atmosphäre, d. h. um 10 333 kg auf 1 qm Oberfläche bewirkt wird. Wir erhalten dann

$$\theta = 10\,333 \frac{A\,T(\sigma - s)}{\varrho} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21)$$

Die Formeln (20) und (21) führen direkt zu einem wichtigen Theorem. Die Gröſsen A und T sind ihrem Wesen nach positiv; die latente Schmelzwärme ϱ ist für alle untersuchten Körper positiv; das Vorzeichen der Gröſse θ hängt daher von dem Vorzeichen der Differenz $\sigma - s$ ab. Ist $\sigma > s$, so ist $\theta > 0$; ist $\sigma < s$, so ist $\theta < 0$. Hieraus ergiebt sich folgendes Theorem:

Wird das Schmelzen einer Substanz von einer Volumzunahme begleitet ($\sigma > s$, gewöhnlicher Fall), so steigt bei Druckzunahme der Schmelzpunkt; eine bereits geschmolzene Substanz kann bei Zunahme des Druckes von neuem erstarren.

Wird das Schmelzen einer Substanz von einer Volumverringerung begleitet ($\sigma < s$, seltener Fall: Wasser, Bi, Sb u. s. w., s. § 5), so sinkt der Schmelzpunkt bei Steigerung des Druckes, eine bereits erstarrte Substanz kann bei Steigerung des Druckes wiederum flüssig werden.

Überhaupt kann man sagen, daſs der Druck die Erhaltung desjenigen Zustandes einer Substanz begünstigt, welchem das geringere Volumen entspricht.

Bei der Mehrzahl der Körper steigt also der Schmelzpunkt mit steigendem Druck. Das Umgekehrte findet bei Eis statt. Bei starkem Druck schmilzt Eis und bei Temperaturen unter 0° haben wir Wasser, aber nicht Eis. Zu diesem Resultate gelangten zuerst James Thomson (1849) und Clausius (1850). Eine experimentelle Prüfung ist von W. Thomson (Lord Kelvin, 1850) ausgeführt worden. Nach der Formel (21) läſst sich θ berechnen. Für den Übergang von Eis in Wasser ergiebt sich, daſs das Volumen von 1 kg Wasser gleich ist $\sigma = 0{,}001$ cbm; für Eis ist $s = 0{,}001\,091$; ferner ist $A = \frac{1}{426}$, $T = 273$ und $\varrho = 80$ (s. unten). Setzt man diese Werte in Formel (21) ein, so erhalten wir

$$\theta = -0{,}007\,53^{\circ} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (22)$$

Hieraus folgt, daſs der Schmelzpunkt des Eises um 1° sinkt, wenn der Druck um 132,8 Atmosphären steigt.

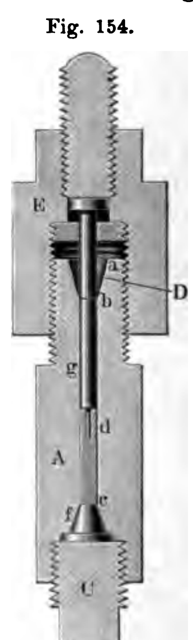
W. Thomson bediente sich zur Prüfung dieser theoretischen Folgerung des in Fig. 153 (a. f. S.) teilweise schematisch abgebildeten Apparates. Das Glasgefäſs ist mit Eis und Wasser gefüllt; in dem-

selben befindet sich ein Luftmanometer M und ein sehr empfindliches Ätherthermometer T, welches die Temperatur zwischen $-0,6^0$ und $1,1^0$ mit einer Genauigkeit von $^1/_{150}{}^0$ zu bestimmen gestattet. Das Thermometer befindet sich in einer dickwandigen Hülle, die das Reservoir desselben vor dem Druck schützt. Der Kolben P dient zur Steigerung

Fig. 153.



Fig. 154.



des Druckes, welcher mit dem Manomater M gemessen wird. Für jeden Druck stellte sich die Schmelztemperatur, d. h. der Gleichgewichtszustand, welcher dem gegebenen Drucke entspricht, von selbst ein. Die Beobachtungsergebnisse sind in nachstehender Tabelle gegeben:

Druck	Δt beobachtet	Δt berechnet
1 Atmosphären	0,00°	0,00°
8,1 „	— 0,0575	— 0,0535
16,8 „	— 0,1287	— 0,1190

Hiernach ist die Änderung des Schmelzpunktes bei Steigerung des Druckes um 1 Atmosphäre $\theta = -0,008\,12$; dies stimmt mit der Zahl (22) ausgezeichnet überein.

Dewar fand bei seinen Versuchen $\theta = -0,0072$; er brachte den Druck bis auf 700 Atmosphären. Goossens verringerte, umgekehrt,

den Druck und fand, daſs Eis unter einem Druck von 5 mm bei + 0,0066° schmilzt. Amagat fand, daſs, wenn sich Eis bei Komprimierung vollständig in Wasser verwandelt, letzteres flüssig bleibt, wenn der Druck normal wird: hier haben wir es offenbar mit Überkaltung des Wassers zu thun.

Mousson zeigte, daſs Wasser bei sehr hohem Druck, bis — 18°, flüssig bleibt, oder, richtiger gesagt, daſs Eis sogar bei — 18° schmilzt. Sein Apparat ist im Längsschnitt in Fig. 154 dargestellt. In dem Stahlprisma A ist ein Kanal gebohrt, in welchem sich ein kupferner Cylinder g befindet; gegen diesen Cylinder stützt sich der stählerne Stab D, mit dem ein sehr groſser Druck ausgeübt werden kann, wenn man mittels eines langen Hebels die Schraubenmuter E dreht. Der Apparat wurde zunächst in umgekehrter Lage aufgestellt, so daſs C sich oben, E unten befand. Die Teile C und c wurden herausgenommen, die Röhre in A mit Wasser gefüllt, in welches ein kleiner kupferner Cylinder d eingetaucht wurde. Die Röhre wurde dann abgekühlt, so daſs das Wasser gefror; nun wurde der Kegel c und die Schraube C eingesetzt und der ganze Apparat in die in der Zeichnung angegebene Lage zurückgebracht. Darauf wurde der Apparat mit einer Kältemischung umgeben und durch sehr allmähliche Drehung der Schraubenmutter E ein sehr starker Druck auf den Eiscylinder ausgeübt. Als dann nach einiger Zeit die Schraube C herausgeschraubt wurde, zeigte sich, daſs sich der Cylinder d bei der unteren Öffnung des Kanals befand. Dieses weist darauf hin, daſs das Eis während des Versuches geschmolzen war, ungeachtet dessen, daſs seine Temperatur bis — 18° betrug. Mousson glaubt, daſs bei seinen Versuchen der Druck 13 000 Atmosphären erreicht habe.

Die genauesten Untersuchungen der Schmelzkurve des Eises rühren von Tammann (1897 und 1900) her. Bei seinen ersten Versuchen (1897) verfolgte er die Schmelzkurve bis $p = 2177$ kg, wobei die Temperatur $t = -40{,}5^0$ sein sollte. Spätere Versuche (1900) zeigten ihm, daſs hier verwickeltere Umstände vorliegen. Die merkwürdigen Resultate, zu denen er gelangte, werden wir im § 10 dieses Kapitels besprechen.

Bottomley stellte einen interessanten Versuch an, welcher darauf beruht, daſs Eis unter dem Einfluſs eines Druckes schmilzt. Ein dickes, längliches Stück Eis wird derart horizontal gelegt, daſs es sich mit den Enden auf genügend hohe Unterlagen stützt. Über die Mitte desselben wird ein Metalldraht gelegt und an den miteinander verbundenen Enden des Drahtes unten ein schweres Gewicht angehängt, infolgedessen der Draht einen Druck von oben nach unten auf das Eis ausübt. Der Draht beginnt allmählich das Eis zu durchschneiden und fällt, nachdem er das Eis von oben nach unten durchschnitten, mit dem Gewicht nach unten. Obwohl nun der Draht das Eisstück in zwei Teile zerschnitten hat, erweist sich, daſs zum Schluſs des Versuches das Eisstück dennoch

ganz geblieben ist. Diese Erscheinung findet darin ihre Erklärung, dafs das Eis unter dem Draht kontinuierlich schmilzt, da der Druck des Drahtes, bezogen auf die Oberflächeneinheit, sehr grofs ist. Der Draht sinkt daher immer tiefer und tiefer; unter demselben befindet sich in jedem Moment schmelzendes Eis, über demselben aber das soeben entstehende Wasser. Dieses letztere gefriert aber, indem es die latente Erstarrungswärme durch den Draht dem Eise zuführt, welches unter ihm schmilzt; hier spielt diese Wärme die Rolle latenter Schmelzwärme. Es ist begreiflich, dafs der Draht ein guter Wärmeleiter sein mufs, und dafs der Versuch nicht gelingen kann, wenn der Metalldraht z. B. durch eine Schnur ersetzt wird. Die Temperatur des Eises mufs 0° betragen. Bestreut man das Eis mit Kochsalz, wodurch eine Temperaturerniedrigung bewirkt wird, so gelingt der Versuch nicht.

Fig. 155.

A

B

C

D

Auf der erwähnten Eigenschaft des Eises beruht seine Plastizität, welche nichts anderes darstellt als seine Fluidität (Bd. I) unter starkem Druck. Es genügt, zwei Stücke Eis mit der Hand aneinanderzudrücken, damit sie „zusammenfrieren", d. h. sich wie zu einem Stück verbinden. Dies erklärt sich daraus, dafs das Eis beim Zusammenpressen an den Berührungsflächen ein wenig schmilzt, das entstandene Wasser aber nach Aufhören des Druckes wieder gefriert. Unterwirft man Eisstücke starkem Druck, so erhält man ein Stück durchsichtigen Eises von beliebiger Form. Wir gehen hier nicht weiter auf die Bedeutung ein, welche dieser Eigenschaft des Eises bei der Bewegung der Gletscher zugeschrieben wird, um so mehr, als diese Frage eine strittige ist. Näheres findet man in den Werken und Abhandlungen von Tyndall, Forbes, Hanon Mosley, M'Connel und Kidd, Browne, Koch und Klocke, Pfaundler, Pfaff, Hess u. a.

Lampa (1902) untersuchte eine Lösung von 3 g NaCl in 100 cm³ Wasser und eine Lösung von 3,42 g Zucker in 100 cm³ Wasser. Er fand für

reines Wasser	$\theta = -0{,}0075^\circ$
NaCl-Lösung	$\theta = -0{,}0090^\circ$
Zuckerlösung	$\theta = -0{,}0089^\circ$

Es ist also θ für diese Lösungen gröfser, als für reines Wasser.

Bei der Mehrzahl der Substanzen steigt, wie wir sahen, der Schmelzpunkt mit der Steigerung des Druckes; eine bereits geschmolzene Substanz erstarrt von neuem bei genügendem Druck. Bunsen veranschaulichte (1857) diese Erscheinung mittels des in Fig. 155

abgebildeten Apparates. Die dickwandige, in der Mitte erweiterte und an beiden Enden zugeschmolzene Glasröhre $ABCD$ enthält in D die zu untersuchende Substanz; unter dieser befindet sich Quecksilber, über diesem in BA Luft. Der Teil BA ist kalibriert und dient als Manometer zur Bestimmung des Druckes innerhalb des Apparates. Der untere Teil des Apparates wurde bis zum Punkte C in Wasser getaucht, dessen Temperatur ein wenig höher war, als die Schmelztemperatur der zu untersuchenden Substanz, welche letztere daher in D schmolz. Darauf wurde der Apparat tiefer in das Wasser gesenkt, infolgedessen das Quecksilber im breiten Teil sich ausdehnte, in der Röhre BA stieg und die Luft komprimierte, deren Druck durch das Quecksilber auf die zu untersuchende Substanz übertragen wurde. Letztere erstarrte wieder, obgleich die Temperatur höher war, als der normale Schmelzpunkt der untersuchten Substanz. Durch Änderung des Druckes p, welcher mit dem Manometer BA bestimmt wurde, und der Temperatur des Wassers, konnte Bunsen die Schmelztemperatur t bei verschiedenen Drucken p feststellen. Er stellte Versuche mit Spermacet und mit Paraffin an und fand folgende Zahlenwerte:

Spermacet		Paraffin	
Druck	Schmelzpunkt	Druck	Schmelzpunkt
1 Atm.	47,7°	1 Atm.	46,3°
29 „	48,3	85 „	48,9
96 „	49,7	100 „	49,9
141 „	50,5		
156 „	50,9		

Ähnliche Versuche wurden von Hopkins angestellt; er fand folgende Schmelzpunkte:

Druck	Spermacet	Wachs	Stearin	Schwefel
1 Atm.	51,0°	64,5°	72,5°	107,0°
519 „	60,0	74,5	73,6	135,2
792 „	80,2	80,2	79,6	140,5

Diese Zahlen dürften kaum als genaue gelten. Mit der nämlichen Frage haben sich Batelli, Amagat, Damien, de Visser, Demerliac, Barus, Ferch, Mack, Lampa, Wischeslawzew, Heydweiller u. a., vor allen aber Tammann beschäftigt.

Batelli untersuchte eine Reihe organischer Substanzen und die Legierungen von Wood und Lippowitz (S. 590). Indem er für diese Substanzen die latente Schmelzwärme ϱ und die Änderung $\sigma - s$

des specifischen Volumens im Moment des Schmelzens bestimmte, konnte er die beobachteten Gröfsen θ mit den nach der Formel (21), S. 605, berechneten vergleichen. Die Übereinstimmung ist recht befriedigend, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist, die sich auf Beobachtungen bei $p = 8$ Atmosphären beziehen.

Substanz	θ beobachtet	θ berechnet
Paraffin	0,0280°	0,0300°
Spermacet	0,0205	0,0185
Naphtalin	0,0353	0,0344
Nitronaphtalin	0,0245	0,0237
Paratoluidin	0,0127	0,0121
Diphenylamin	0,0231	0,0221
Naphtylamin	0,0163	0,0143
Legierung Lippowitz	0,0039	0,0047
Legierung Wood	0,0026	0,0029

De Visser fand für Essigsäure $\theta = 0{,}0244^0$, während theoretisch die Zahl $\theta = 0{,}0242^0$ ist.

Barus fand für Naphtalin folgende Schmelzpunkte bei den Drucken p in Atmosphären:

$p =$	1	80	277	567	1435 Atm.
$t =$	79,2°	83°	90°	100°	130°

Mack (1898) fand für denselben Körper:

$p =$	150	675	1045	1500	1775	2140 Atm.
$t =$	86,4°	103,6°	115,25°	130,25	139,45°	150,6°

Sehr interessante Untersuchungen stellte Damien an, teils mit denselben Körpern wie Batelli, wobei er den Druck auf 200 Atmosphären brachte. Er fand, dafs θ sich in Abhängigkeit von p ändere nach der Formel

$$\theta = a(p-1) - b(p-1)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22, a)$$

Die Zahlenwerte der Koeffizienten a und b sind folgende:

	a	b
Paraffin	0,029 776	0,000 052 3
Wachs	0,020 523	0,000 013 0
Naphtalin	0,035 840	0,000 015 5
Nitronaphtalin	0,021 056	0,000 061 0
Paratoluidin	0,014 215	0,000 043 0
Diphenylamin	0,024 156	0,000 085 0
Naphtylamin	0,017 012	0,000 103 0

Das zweite Glied in der Formel (22, a) ist für diese Substanzen negativ; wir müssen daher $\theta = 0$ für ein gewisses $p = P$ erhalten; bei $p > P$ muſs aber an Stelle der Temperaturzunahme eine Temperaturabnahme treten, d. h. bei $p > P$ nehmen die Substanzen die Eigenschaften des Wassers an, sie ziehen sich beim Schmelzen zusammen. Bei dem Drucke $p = P$ haben wir $\sigma = s$, d. h. der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand erfolgt ohne Änderung des Volumens. Kennt man a und b, so ist es nicht schwierig, dasjenige $p = P$ zu finden, bei welchem $\theta = 0$ ist. So würden die Versuche von Damien z. B. für Nitronaphtalin $P = 175$ Atmosphären, für Paratoluidin $P = 166$ Atmosphären, für Naphtylamin $P = 83{,}5$ Atmosphären ergeben. Die unmittelbaren Versuche von Damien bestätigten, daſs der Schmelzpunkt der letztgenannten Substanz bei steigendem Drucke zunächst wächst, dann aber abnimmt, und bei $p = 173$ Atmosphären sogar niedriger, als der normale Schmelzpunkt bei $p = 1$ Atmosphäre ist.

Wenn die Damiensche Formel auch für höhere Drucke als richtig gelten dürfte, so würde sich z. B. ergeben, daſs festes Naphtylamin bei 7° unter einem Druck von 700 Atmosphären flüssig wird. Demerliac fand (1897) im allgemeinen ähnliche Resultate wie Damien; er bestreitet jedoch die Schmelzpunkterniedrigung bei hohen Drucken. Die Formel (21) wurde durch seine Beobachtungen in vollem Umfange bestätigt. Im Jahre 1898 erschien eine Arbeit von Heydweiller, welcher, im Gegensatz zu Damien, findet, daſs θ sogar bei den allerhöchsten Drucken proportional p ist. Wir führen einige von seinen Zahlenwerten an; hier sind die normalen Schmelztemperaturen (t_n), diejenigen unter dem Drucke p (t_p) und die Differenzen $\theta = t_p - t_n$ angegeben.

	t_n	t_p	θ	p-Atm.
p-Toluidin	39,9°	62,0°	22°	1200
Menthol	41,3	60,0	19	1000
Diphenylamin	52,6	122,5	70	3500
Stearinsäure	67,8	109,0	41	1700

Wir wollen hier noch die Versuche von Amagat erwähnen, dem es gelang, Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck in den festen Zustand überzuführen. Für den Schmelzpunkt fand er folgende Temperaturen:

Druck	1	210	620	900	1600 Atm.
Schmelzpunkt .	— 24,7°	— 19,5°	0°	+ 10°	+ 19,5°

Theoretische Betrachtungen über Schmelzen und Erstarren sind von vielen Forschern angestellt worden. Wir erwähnen hier nur

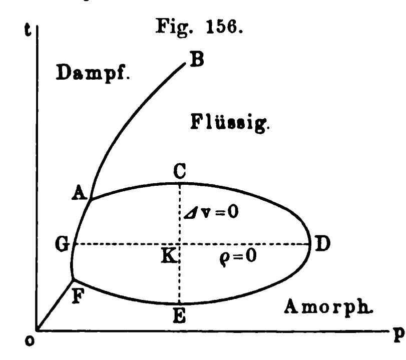
Brillouin (1898) und Hulett (1899); letzterer untersuchte unter anderem die von Lehmann als flüssige Krystalle (Bd. I und II) bezeichneten Körper.

Dank den in experimenteller, wie in theoretischer Beziehung gleich hervorragenden Arbeiten Tammanns ist die uns hier beschäftigende Frage in den Jahren nach 1897 in ein völlig neues Stadium getreten. Diese Arbeiten wollen wir kurz betrachten.

Vorerst wollen wir bemerken, dafs Tammann die von Damien erhaltenen Resultate quantitativ nicht für richtig hält, obwohl, wie wir gleich sehen werden, er selbst in qualitativer Beziehung ebenfalls zu dem Resultate gelangt, dafs bei einem gewissen, sehr hohen Drucke P die Schmelztemperatur T anfangen mufs zu sinken. Die von Damien angegebenen Drucke P sind aber viel zu niedrig. Der Fehler, den Damien beging, bestand vermutlich darin, dafs er den Druck durch geprefste Luft ausübte; dabei löste sich Luft in der untersuchten Substanz und dadurch wurde der Schmelzpunkt erniedrigt.

Wir hatten mehrfach (S. 583 und 593) Gelegenheit, die Ideen Tammanns über den „festen" Körper zu erwähnen. Wir sahen, dafs nach seiner Ansicht nur der krystallinische Körper fest ist, dafs die amorphen Körper als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten sind und dafs ein stetiger Übergang zwischen dem festen, d. h. krystallinischen Zustande und dem flüssigen oder amorphen unmöglich ist. Tammann untersuchte nun theoretisch und experimentell die Funktion $p = f(t)$. In der Ebene (p, t) giebt $p = f(t)$ eine Kurve, welche alle möglichen Zustände des zweiphasigen Systems fest-flüssig darstellt. Tammann behauptet nun, dafs diese Kurve eine geschlossene sein müsse.

Fig. 156.



Es sei in Fig. 156 AB die Kurve des gesättigten Dampfes; in ihrer Gleichung $p = \varphi(t)$ ist also p die Spannung des gesättigten Dampfes bei der Temperatur t. Links von dieser Kurve liegt das Gebiet des reinen, ungesättigten Dampfes, rechts das Gebiet des flüssigen Zustandes. Die Kurve AB endet im kritischen Punkte B, denn oberhalb dieses Punktes, d. h. bei noch höheren t gehen Flüssigkeit und Dampf stetig ineinander über.

AC ist die Schmelzkurve, welche für die meisten Körper, wie wir sahen, mit wachsendem Druck p zu höheren Werten der Schmelztemperatur t steigt. Oberhalb AC ist die Substanz flüssig, unterhalb ist sie *fest*, d. h. krystallinisch.

Tammann glaubt nun, daſs die Schmelzkurve, welche das Gebiet des krystallinischen Zustandes begrenzt, allseitig geschlossen ist, also etwa die Form $ACDEFA$ besitzt. Das Gebiet des krystallinischen Zustandes ist also allseitig geschlossen. Oberhalb ACD ist die Substanz flüssig; rechts von CDE geht sie in den amorphen Zustand über, unterhalb FED kann sie glashart sein; links von FA (sehr geringer Druck) ist wiederum Dampf. Von keiner Seite her kann der krystallinische Zustand stetig erreicht werden, d. h. ohne Änderung des Volumens oder ohne Änderung des Energievorrates. Sämtlichen Punkten der Fläche $ACDEFA$ entspricht nicht nur der krystallinische, sondern auch der Zustand der unterkühlten Flüssigkeit. Die Gleichung (16) giebt

$$\frac{dt}{dp} = \frac{AT\Delta v}{\varrho} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (23)$$

wenn wir die Volumenänderung $\sigma - s = \Delta v$ setzen. Die Grenzkurve soll nun aus vier Teilen bestehen. In AC ist $\Delta v > 0$ und $\varrho > 0$, daher $\frac{dt}{dp} > 0$. In C wird $\Delta v = 0$, aber $\varrho > 0$, $\frac{dt}{dp} = 0$. Weiter soll sich die Kurve der Abscissenachse nähern, d. h. mit steigendem Druck soll der Schmelzpunkt sinken; zugleich wird $\Delta v < 0$. In D wird $\varrho = 0$, es bleibt $\Delta v < 0$ und wir haben $\frac{dt}{dp} = \infty$. In DE ist $\Delta v < 0$ und $\varrho < 0$; in E ist $\Delta v = 0$, $\varrho < 0$ und $\frac{dt}{dp} = 0$; endlich in EF haben wir $\Delta v > 0$, $\varrho < 0$. Es ist also in ACD überall $\varrho > 0$, in DEF dagegen $\varrho < 0$; in AC und EF haben wir $\Delta v > 0$, in CDE dagegen $\Delta v < 0$.

In allen Punkten einer „neutralen“ Kurve CE ist $\Delta v = 0$, d. h. findet die Krystallisation der unterkühlten Flüssigkeit ohne Volumenänderung, und ebenso in allen Punkten einer anderen Kurve DG ohne Energieänderung ($\varrho = 0$) statt. Im Punkte K hätten wir $\Delta v = 0$ und $\varrho = 0$, doch wäre dies, wie Tammann zeigt, dennoch kein kritischer, dem Punkte B analoger Punkt.

Um nun auch experimentell die Frage zu untersuchen, hat Tammann für eine sehr groſse Anzahl von Substanzen die Schmelzkurve untersucht und gefunden, daſs sich t als Funktion von p stets durch einen Ausdruck von der Form

$$t = c + ap - bp^2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (24)$$

ausdrücken läſst. Das letzte Glied ist stets negativ, die Schmelzkurve ist also stets mit der konkaven Seite zur Abscissenachse gewendet. Durch Extrapolation war es möglich, die Koordinaten des Punktes C zu bestimmen, d. h. die maximale Schmelztempe-

ratur und den zugehörigen Druck. Ohne auf die vielen interessanten Einzelheiten einzugehen, wollen wir uns damit begnügen, ein paar Beispiele anzuführen. So fand z. B. Tammann für Dimethyläthylcarbinol

$$t = -10{,}3 + 0{,}019\,11\,p - 0{,}000\,002\,14\,p^2$$

wo der Druck p in Kilogrammen auf ein Quadratcentimeter ausgedrückt ist. Der Punkt C liegt bei $p = 4500$ kg und $t = 35^0$. Für Phosphor ist

$$t = 43{,}93 + 0{,}0280\,p - 0{,}000\,001\,p^2$$

und im Punkte C ist $p = 144\,000$ kg, $t = 251^0$. Für Naphtalin

$$t = 79{,}95 + 0{,}0366\,p - 0{,}000\,001\,8\,p^2$$

im Punkte C ist $p = 11\,500$ kg, $t = 261^0$. Für Benzol

$$t = 5{,}3 + 0{,}028\,26\,p - 0{,}000\,001\,85$$

im Punkte C ist $p = 7620$ kg und $t = 113^0$.

Für Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) gelang es Tammann, die Schmelzkurve über den Punkt C hinaus zu verfolgen. Es ist für dieses Salz

$$t = 32{,}6 + 0{,}000\,507\,p - 0{,}000\,000\,55\,p^2.$$

Der maximale Schmelzpunkt entspricht $p = 400$ kg; er liegt nur um $0{,}1^0$ höher, als der Schmelzpunkt bei $p = 1$ kg. Direkte Versuche zeigten, dafs bei $31{,}5^0$ der Schmelzdruck zwischen 2000 und 2800 kg liegt, und zwar wahrscheinlich näher der ersteren Grenze; bei $30{,}0^0$ liegt der Schmelzdruck unter 3000 kg.

Weitere Untersuchungen von Tammann über die Verwandlung einer Substanz aus einer Krystallart in eine andere werden wir am Schlufs dieses Kapitels kennen lernen.

§ 8. Die Wärmekapazitäten C und c fester und flüssiger Körper. Die Gröfsen C und c, welche in den Formeln (14) und (15) S. 601 vorkommen, sind die Wärmekapazitäten einer Substanz in festem und flüssigem Zustande bei demjenigen veränderlichen Drucke, welcher durch die Gleichung $p = f(t)$ bestimmt wird, d. h. unter der Bedingung, dafs die Änderung der Temperatur t um 1^0 von einer Änderung des Druckes bis zu demjenigen Wert desselben begleitet werde, bei welchem die neue Temperatur wieder gleich der Schmelztemperatur der Substanz ist. Für C und c haben wir die Formeln (17, a) und (17, b) S. 602 abgeleitet:

$$\left.\begin{aligned} C &= C_p - A\,T\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_u \\ c &= c_p - A\,T\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_u \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

wo C_p und c_p die Wärmekapazitäten des festen Körpers und der Flüssigkeit bei konstantem Drucke, s und σ die specifischen Volumina sind. Wir können nun die Gröfsen C und c für verschiedene Körper, z. B. für Eis und Wasser, berechnen. Für Wasser erhalten wir

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \alpha' \sigma_0 = -0{,}000\,062 \times 0{,}001 = -0{,}000\,000\,061,$$

wo α' der Koeffizient der Wärmeausdehnung des Wassers bei 0° und σ_0 das specifische Volumen, d. h. die Zahl der in einem Kilogramm Wasser bei 0° enthaltenen Kubikmeter ist. Für Eis ist dementsprechend

$$\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = \alpha s_0 = 0{,}000\,153 \times 0{,}001\,09 = 0{,}000\,000\,167.$$

Ferner ist für Wasser $c_p = 1$, für Eis $C_p = 0{,}48$. Schliefslich sahen wir, dafs für den Übergang von Eis in Wasser $\varDelta t = \theta = -0{,}007\,33^0$ ist, wenn p sich um eine Atmosphäre ändert. Mifst man p in Kilogrammen pro Quadratmeter Oberfläche, so erhalten wir $\varDelta t = -\frac{0{,}007\,33}{10\,333}\varDelta p$, oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu = \frac{10\,333}{0{,}007\,33}.$$

Substituiert man diese Zahlen in der Formel (25), so ergiebt sich

$$\text{für Wasser: } c = c_p - 0{,}055 = 0{,}945 \quad \text{(25, a)}$$
$$\text{für Eis: } C = C_p + 0{,}151 = 0{,}631 \quad \text{(25, b)}$$

§ 9. Latente Schmelzwärme. Zu Beginn dieses Kapitels führten wir den Begriff der latenten Schmelzwärme ϱ ein; diese Gröfse trat in vielen Formeln auf. Wenden wir uns nun der Betrachtung ihrer Bestimmungsmethoden und einiger Resultate zu.

Die latente Wärme wird nach einer der kalorimetrischen Methoden bestimmt, welche wir im Kapitel über die Bestimmung der Wärmekapazität kennen gelernt haben. Gewöhnlich kommt hierbei die Mischungsmethode (S. 193) in Anwendung; es kann indes auch das Bunsensche Kalorimeter (S. 187), die Methode der Erkaltung der Körper (S. 206) u. s. w. benutzt werden. Die letzterwähnte Methode wandte Rudberg an. Bei der Benutzung der Mischungsmethode sind zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Wenn die Schmelztemperatur t_0 niedriger ist als die Temperatur der Flüssigkeit (gewöhnlich Wasser) im Kalorimeter, so führt man in das letztere die Gewichtsmenge P des festen Körpers bei der Temperatur $t_1 < t_0$ ein. Es seien c_1 und c_2 die Wärmekapazitäten der festen und flüssigen Substanz bei konstantem Drucke, d. h. C_p

und c_p im vorhergehenden Paragraphen; θ_1 die Anfangstemperatur des Kalorimeters, θ_2 die Endtemperatur desselben, wobei $\theta_2 < \theta_1$ ist. Schliefslich sei c die Summe der Wärmekapazitäten sämtlicher Teile des Kalorimeters nebst der in ihm enthaltenen Flüssigkeit. Die gesuchte latente Wärme ϱ erhält man aus der Gleichung:

$$Pc_1(t_0 - t_1) + P\varrho + Pc_2(\theta_2 - t_0) = c(\theta_1 - \theta_2) = Q \quad . \quad (26)$$

wo Q allgemein die vom Kalorimeter aufgenommene Wärmemenge bedeutet, falls diese nicht durch einen Ausdruck von der Form $c(\theta_1 - \theta_2)$ bestimmt wird, wie dies z. B. beim Bunsenschen Kalorimeter der Fall ist.

II. Ist die Schmelztemperatur t_0 höher als die Anfangstemperatur θ_1 des Kalorimeters, so wird in das letztere eine flüssige Substanz bei der Temperatur $t_1 > \theta_1$ eingeführt; diese Substanz erstarrt im Kalorimeter und kühlt sich bis zur Endtemperatur θ_2 ab. Die gesuchte Gröfse ϱ ergiebt sich aus der Formel:

$$Pc_2(t_1 - t_0) + P\varrho + Pc_1(t_0 - \theta_2) = c(\theta_2 - \theta_1) = Q \quad . \quad (26.a)$$

Es ist selbstverständlich, dafs alle Korrektionen eingeführt und die exakten kalorimetrischen Methoden angewandt werden müssen, welche im Kapitel über die Wärmekapazität der Körper erwähnt wurden. Enthält das Kalorimeter Wasser, und taucht man in dasselbe Eis bei 0^0 behufs Bestimmung seiner latenten Schmelzwärme, so haben wir $t_1 = t_0 = 0$; falls keine grofse Genauigkeit erforderlich ist, kann man $c_2 = 1$ setzen, so dafs die Formel (26) die einfachere Form

$$\varrho + P\theta_2 = c(\theta_1 - \theta_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26,b)$$

annimmt.

Bei genauen Bestimmungen sind für c, c_1 und c_2 die mittleren Wärmekapazitäten der Substanzen für diejenigen Temperaturintervalle, innerhalb deren sich ihre Temperaturen ändern, anzunehmen.

Die latente Schmelzwärme ϱ wird in Kalorien ausgedrückt; es ist daher alles auf S. 174 bis 187 über die ungenügende Fixierung des Begriffs der Kalorie Gesagte von grofser Bedeutung. Je nach der Kalorie, welche wir als Einheit der Wärmemenge annehmen, ergeben sich für ϱ verschiedene Zahlenwerte.

Die latente Schmelz- oder Erstarrungswärme mufs von derjenigen Temperatur t_0 abhängen, bei welcher der Übergang der Substanz aus einem Zustande in den anderen stattfindet, wobei vorausgesetzt wird, dafs der äufsere Druck p stets derselbe bleibt. Wir müssen uns dessen erinnern, dafs die Erscheinung der Unterkühlung (S. 591) auf die Möglichkeit einer Änderung der Erstarrungstemperatur t_0 hinweist. Es ist leicht, die Abhängigkeit der Gröfse ϱ von t_0 zu finden. Nehmen wir an, die Gewichtseinheit einer Flüssigkeit, deren Wärmekapazität c_2 ist, befände sich bei der Temperatur t_2 und

gehe in einen festen Körper über, dessen Temperatur t_1 und dessen Wärmekapazität c_1 ist. Nehmen wir ferner an, die Erstarrung erfolge einmal bei der Temperatur t_0, das andere Mal bei der Temperatur t'_0, und die latente Erstarrungswärme wäre im ersten Falle ϱ, im zweiten Falle ϱ'. Die vom Körper abgegebenen Wärmemengen müssen in beiden Fällen gleiche sein; hieraus ergiebt sich die Gleichung

$$c_2(t_2 - t_0) + \varrho + c_1(t_0 - t_1) = c_2(t_2 - t'_0) + \varrho' + c_1(t'_0 - t_1),$$

oder

$$\varrho - \varrho' = (c_2 - c_1)(t_0 - t'_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (27)$$

Diese Formel zeigt, dafs, wenn die Schmelztemperatur um 1^0 sinkt, die latente Schmelzwärme ϱ um $(c_2 - c_1)$ Kalorien geringer wird, wobei bei allen untersuchten Substanzen $c_2 > c_1$ ist, so dafs ϱ immer mit sinkender Schmelztemperatur kleiner wird.

Offenbar kann man (27) auch in der Form

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t}\right)_p = c_2 - c_1 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (27, a)$$

schreiben. Das hinzugefügte p soll zeigen, dafs es sich um ϱ als Funktion von t bei konstantem Drucke handelt, während in (15) $\frac{\partial \varrho}{\partial t}$ für den Fall eines solchen variabelen Druckes gilt, bei dem das System zweiphasig und in stabilem Gleichgewicht bleibt.

Pettersson bestätigte die Richtigkeit der Formel (27) für Wasser und für Phosphor, welche er in ein Kalorimeter in überkaltetem Zustande brachte und durch Einführung eines ganz kleinen Stückchens Eis oder Phosphor erstarren liefs. Für Wasser ist $t_0 = 0$, $c_2 = 1$, $c_1 = 0{,}5$, so dafs sich aus Formel (27)

$$\varrho' = \varrho - 0{,}5\, t'_0$$

ergiebt.

Die Beobachtungen stimmten mit dieser Formel vollständig überein; dasselbe gilt von den Petterssonschen Versuchen mit Phosphor, für welchen ϱ von 4,97 bei 40,05° bis 4,74 bei 27,08° abnimmt. Aus den von Tammann für die Schmelzkurve und die Volumenänderung auf dieser Kurve für Phosphor gegebenen Daten läfst sich ϱ berechnen, wobei ähnliche Werte erhalten werden, wie die von Pettersson gefundenen.

Formel (27) zeigt, dafs $\varrho' = 0$ ist bei einer gewissen Temperatur τ, welche bestimmt wird durch die Gleichung

$$\varrho = (c_2 - c_1)(t_0 - \tau) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28)$$

d. h.

$$\tau = t_0 - \frac{\varrho}{c_2 - c_1} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (28, a)$$

Substituiert man (28) in (27), so erhält man

$$\varrho' = (c_2 - c_1)(t'_0 - \tau) \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

wo ϱ' die latente Wärme bei dem Erstarrungspunkt t'_0 ist. Für Wasser und Eis ist $t_0 = 0$, $\varrho = 80$, $c_2 = 1$, $c_1 = 0{,}5$, so dafs (28, a) $\tau = -160$ ergiebt; Formel (29) ergiebt ferner, wenn man, unter Fortlassung der Indexe, ϱ statt ϱ' und t statt t'_0 schreibt, für die latente Erstarrungswärme des Wassers

$$\varrho = (c_2 - c_1)(t + 160) \quad \ldots \ldots \quad (29.\text{a})$$

In ähnlicher Weise wird ϱ für jeden Körper durch die Formel

$$\varrho = (c_2 - c_1)(t + n) \quad \ldots \ldots \quad (30)$$

ausgedrückt, wo $-n = \tau$ diejenige Temperatur bedeutet, bei welcher $\varrho = 0$ ist; für Wasser fanden wir $n = 160$. Person schlofs aus seinen Beobachtungen, dafs für alle Körper $n = 160$ sei, d. h., dafs bei der Temperatur $\tau = -160^0$ für alle Körper $\varrho = 0$ sei, und dafs folglich die Formel (29, a), welche unter dem Namen der Personschen Formel bekannt ist, ϱ für alle Körper ergäbe, mit Ausnahme übrigens der Metalle, von denen Person selbst bemerkt, dafs seine Formel auf sie nicht anwendbar sei. Die Anwendbarkeit dieser Formel bestätigt sich für H_2O, P, KNO_3, $NaNO_3$, $CaCl_2$; für Wachs und Fette erweist sie sich als völlig unrichtig. Die Versuche, welche Fischer mit Benzol, Batelli mit den auf S. 610 erwähnten Substanzen, Trentinaglia mit unterschwefligsaurem Natron, Pickering mit H_2SO_4, $H_2SO_4 + H_2O$, $Ca(NO_3)_2 + 4\,H_2O$ und mit Naphtalin anstellten, haben endgültig erwiesen, dafs die Personsche Formel nicht als richtig gelten kann. Ebensowenig stimmen auch Tammanns Untersuchungen über den Schmelzpunkt des Eises mit dieser Formel überein.

Für Metalle schlug Person die Formel

$$\varrho = Aq\left(1 + \frac{2}{\sqrt{s}}\right) \quad \ldots \ldots \quad (31)$$

vor, wo A ein konstante Zahl, q der Elastizitätskoeffizient, s die Dichte des Metalls bedeutet.

Forcrand hat in einer Reihe von Arbeiten die Formel

$$\frac{\varrho + \varrho_1}{T} = 30 \quad \ldots \ldots \quad (32)$$

aufgestellt, wo ϱ die Schmelzwärme, ϱ_1 die Verdampfungswärme eines Stoffes bedeutet und T die Siedetemperatur unter atmosphärischem Drucke. Bei 14 untersuchten Substanzen variierte der Wert des Bruches $(\varrho + \varrho_1) : T$ nur zwischen 28 und 32.

Theoretische Betrachtungen über den Schmelzprozefs hat auch Robertson (1902) angestellt.

Von besonderem Interesse ist die latente Schmelzwärme des Eises, welche von Wilke, Lavoisier und Laplace, De la Provostaye und Desains, Regnault, Person, Hess, Bunsen, A. W. Smyth (1903) u. a. bestimmt wurde. Wir beschränken uns hier auf die Anführung der Resultate:

	ϱ		ϱ
Wilke	72,00	Regnault	79,23
Lavoisier u. Laplace .	75,00	Person	79,20
De la Provostaye u. Desains	79,25	Hess	80,34
		Bunsen	80,025

Arthur W. Smyth (1903) fand auf Grund sorgfältiger Untersuchungen für Eis

$$\varrho = 334{,}21 \text{ Joule} = 79{,}896 \text{ mittlere Kalorien} = 80 \text{ Minimumkalorien.}$$

Die mittlere Kalorie entspricht dem Mittelwert zwischen 0^0 und 100^0, während die Minimumkalorie sich auf die Temperatur 37^0 beziehen soll.

Behn (1900) hat die Sublimationswärme (Schmelzwärme + Verdampfungswärme) der festen Kohlensäure gemessen und sie gleich 142,4 gefunden.

Auf S. 582 wurde bereits darauf hingewiesen, dafs der Begriff der latenten Schmelzwärme für gewisse amorphe Körper, welche vor Erreichung des flüssigen Zustandes allmählich weich werden, wobei ihre Wärmekapazität mit der Temperatur rasch zunimmt, überhaupt eine unbestimmte Gröfse ist.

Wir wenden uns der interessanten Frage über die Abhängigkeit der Schmelzwärme ϱ vom Druck p zu.

Die Formel (15) S. 601 ergiebt

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = c - C + \frac{\varrho}{T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (33)$$

Sie zeigt, dafs die latente Schmelz- oder Erstarrungswärme ϱ von der Temperatur t abhängt, bei welcher der Übergang einer Substanz aus einem Zustande in den anderen stattfindet. Hierbei wird vorausgesetzt, dafs das Schmelzen und Erstarren bei einer und derselben, dem äufseren Drucke p entsprechenden Temperatur t erfolgt. Zur Berechnung von $\frac{\partial \varrho}{\partial t}$ für Wasser und Eis benutzen wir die Formel (33). In § 8 fanden wir, dafs für Wasser $c = 0{,}945$, für Eis $C = 0{,}631$ ist; setzen wir ferner $\varrho = 80$ und $T = 273$, so erhalten wir

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0{,}945 - 0{,}631 + \frac{80}{273} = 0{,}607 \quad . \; . \; . \quad (34)$$

Wenn somit die Schmelztemperatur des Eises infolge äufserer Druckzunahme um 1° sinkt, so verringert sich die latente Schmelzwärme um 0,607 Kalorien.

Wir haben bereits oben (S. 613) gesehen, wie sich ϱ nach der Theorie von Tammann weiterhin auf der Schmelzkurve ändert. Im nächsten Paragraphen kommen wir auf diese Frage ausführlich zurück.

§ 10. Latente Wärme allotroper und polymorpher Umwandlungen. Einflufs des Druckes auf die Umwandlungstemperatur. Einige Substanzen erfahren bei einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung, indem sie ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung ihre physikalischen Eigenschaften und ihre krystallinische Form ändern. Bei Elementen spricht man von allotropen (Bd. I), im allgemeinen aber von polymorphen (Bd. I) Umwandlungen.

Bei der Umwandlungstemperatur bestehen beide Modifikationen nebeneinander; unterhalb dieser Temperatur haben wir die eine, über derselben die andere Modifikation. Die Umwandlung erfolgt unter Absorption oder Freiwerden einer bestimmten Wärmemenge ϱ, welche latente Umwandlungswärme genannt wird. Der ganze Gedankengang, welcher uns zu den Formeln (14), (15) und (16) S. 601 führte, ist offenbar auch hier anwendbar; wir müssen daher auch hier die Formel

$$dt = \frac{AT}{\varrho}(\sigma - s)\,dp \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35)$$

anwenden, welche mit der Formel (16) S. 601 identisch ist. Hier bedeuten σ und s die specifischen Volumina der beiden Modifikationen, wobei σ sich auf die Substanz bezieht, welche sich bei Erhöhung der Temperatur unter Absorption der Wärmemenge ϱ bildet. Formel (35) bestimmt die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur t von der Änderung des Druckes p. Setzt man dp gleich einer Atmosphäre, so erhält man die entsprechende Änderung θ der Umwandlungstemperatur, s. (21) S. 605,

$$\theta = 10\,333\,\frac{AT(\sigma - s)}{\varrho} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

Durch die Untersuchungen von Tammann hat es sich herausgestellt, dafs der Polymorphismus eine viel häufigere Erscheinung ist, als man früher annahm. Von 14 untersuchten Stoffen fand Tammann bei 9 Stoffen Polymorphismus, wobei die Umwandlungen teilweise erst bei sehr hohen Drucken oder sehr niedrigen Temperaturen stattfinden. Am merkwürdigsten ist hierbei wohl die Entdeckung, dafs es drei polymorphe Arten von Eis giebt (s. weiter unten).

Die Formel (36) ist für mehrere Substanzen direkt geprüft worden. Schwefel geht bei $p = 1$ Atm. bei 95,6° aus der rhombischen in die monokline Form über, wobei $\varrho = 2{,}52$ grofse Kalorien absorbiert werden; ferner ist die Volumänderung eines Kilogramms Substanz gleich $\sigma - s = 0{,}0000126$ cbm, $T = 273 + 95{,}6 = 368{,}6$. Dies ergiebt

$$\theta = 0{,}045^0.$$

Reicher fand auf experimentellem Wege die Umwandlungstemperatur von Schwefel bei Steigerung des äufseren Druckes um 1 Atm. $\theta = 0{,}05^0$. Tammann findet die Umwandlungstemperatur bei $p = 1$ Atm. gleich 94,6°.

Ein anderes Beispiel bildet Ammoniumnitrat, welches in vier Modifikationen bekannt ist. Bellati und Romanesi bestimmten t und ϱ für alle drei und $\sigma - s$ für zwei Umwandlungen. Sie erhielten folgende Zahlen:

	t	ϱ	$\sigma - s$
Erste Umwandlung	31,0°	5,02	+ 0,000 019 64
Zweite "	82,5	5,33	— 0,000 008 54
Dritte "	124,0	11,86	—

Nach neueren Untersuchungen sind die drei Temperaturen

32,4° 82,8° 125,6°

Lusanna hat den Einflufs des Druckes auf die Umwandlungstemperatur t untersucht und fand folgende Zahlen, welche mit den für die ersten beiden Umwandlungen berechneten sehr gut übereinstimmen.

Druck	Erste Umwandlung Δt		Zweite Umwandlung Δt		Dritte Umwandlung Δt
	beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.
100 Atm.	+ 2,98°	+ 2,94°	— 1,47°	— 1,40°	+ 1,18°
200 "	+ 5,95	+ 5,88	— 2,82	— 2,80	+ 2,33
250 "	+ 7,35	+ 7,35	— 3,56	— 3,55	+ 3,07

Die Übereinstimmung ist eine ausgezeichnete.

Tammann hat die Umwandlungskurven weiter verfolgt und gezeigt, dafs die ersten beiden Kurven sich bei dem Druck $p = 930$ kg auf den Quadratcentimeter und bei der Temperatur 64,16° treffen. Bei diesem Druck und dieser Temperatur können also drei Modifikationen des Ammoniumnitrats gleichzeitig nebeneinander bestehen.

Ein weiteres Beispiel bietet Quecksilberjodid, für welches $t = 127^0$, $\varrho = 1,15$ (nach Schwartz) und $\sigma - s = 0,0000013$ (nach Rodwell) beträgt. Die Versuche, welche Lusanna mit dieser Substanz anstellte, ergaben wenig mit der Formel (35) übereinstimmende Resultate.

Jodsilber geht bei 145° aus einer hellgelben hexagonalen Modifikation in eine gelbrote reguläre Krystallart über. Diese Umwandlung ist von einer Verminderung des Volumens begleitet; die latente Umwandlungswärme ist nach Mallard und Le Chatelier gleich 6,8, nach Bellati und Romanesi 6,25. Mit steigendem Druck mufs die Umwandlungtemperatur sinken. Tammann hat sie bis zu dem Druck $p = 2237 \frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{cm}^2}$ und der zugehörigen Temperatur 110,31° verfolgt. Unterhalb 100° entdeckte Tammann noch eine dritte Modifikation bei sehr hohen Drucken.

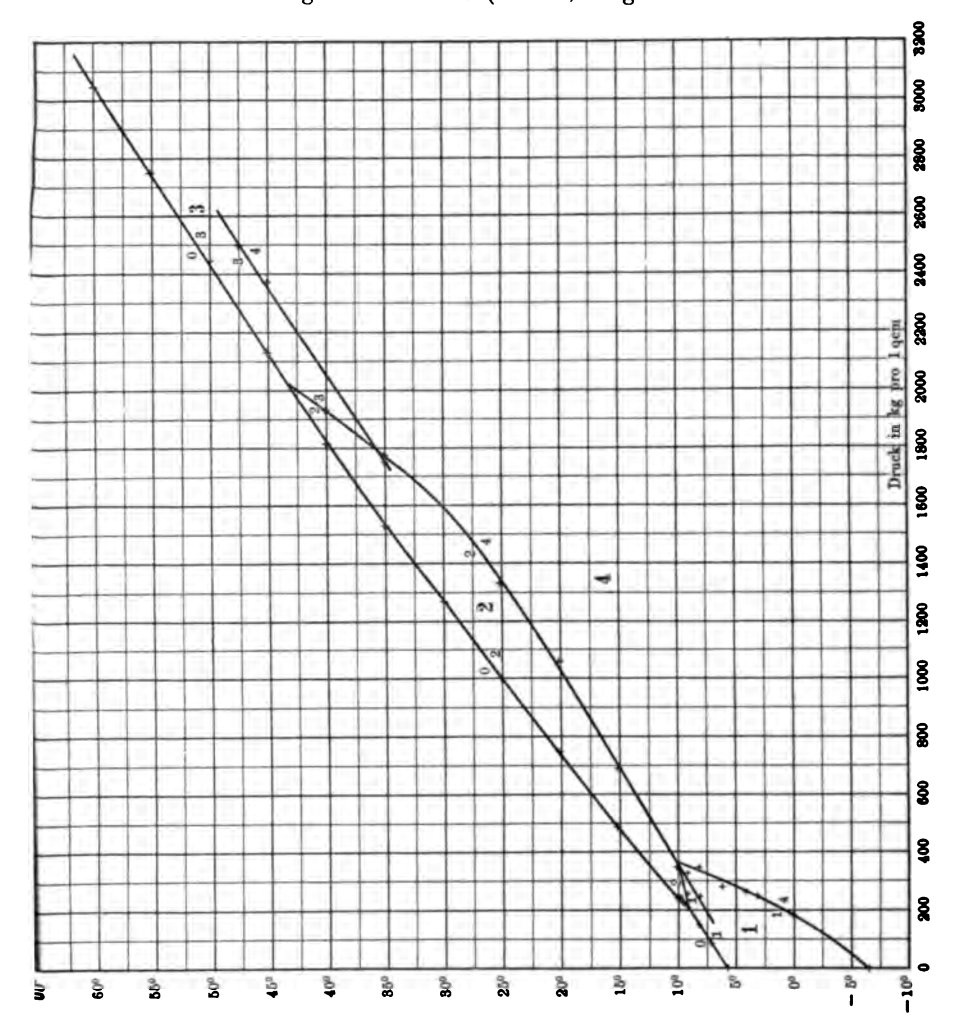
Phenol hat Tammann untersucht. Es schmilzt bei etwa 40,5°; beim Druck $p = 1750$ kg und 30° geht Phenol I in eine andere Krystallart, Phenol II, über. Mit wachsendem Druck steigt sowohl die Schmelztemperatur, als auch die Umwandlungstemperatur und bei dem Druck $p = 2024$ kg und $t = 62,4^0$ treffen die Schmelzkurve und die Umwandlungskurve zusammen; bei diesen p und t ist die Schmelze im Gleichgewicht mit beiden Krystallarten. Bei noch höherem Druck, z. B. bei $p = 2500$ kg und $t = 70^0$, schmilzt Phenol II.

Jodmethylen kann in vier verschiedenen Krystallarten auftreten. In Fig. 157 ist das von Tammann gegebene Diagramm abgebildet; es ist wohl ohne weiteres verständlich. Links von 0 — 0 — 0 befindet sich der Stoff im flüssigen Zustande; 0—0—0 ist die Schmelzkurve der Krystallarten 1, 2 und 3. Sofort übersieht man den Verlauf der Umwandlungskurven 1 — 2, 1 — 4, 2 — 4, 2 — 3 und 3 — 4. Die Krystallart 2 besitzt ein allseitig umschlossenes Gebiet. Bei $p = 210$ kg und $t = 9,1^0$ sind im Gleichgewicht Flüssigkeit, 1 und 2. Bei $p = 360$ kg und $t = 10,0^0$ existieren gleichzeitig 1, 2 und 4; bei $p = 2020$ kg und $t = 43,1^0$ haben wir Flüssigkeit, 2 und 3; bei $p = 1790$ kg und $t = 35,5^0$ existieren gleichzeitig 2, 3 und 4.

Auch für die feste Kohlensäure fand Tammann zwei Modifikationen oberhalb $p = 2800$ kg und $t = -7,5^0$. Unter dem Druck $p = 5$ kg schmilzt die feste Kohlensäure bei $-56,7^0$.

Von ganz besonders hohem Interesse sind aber die Resultate, zu denen die Untersuchungen Tammanns über das Verhalten von Wasser und Eis bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck geführt haben. Tammann hat entdeckt, dafs es aufser dem gewöhnlichen, als Eis I bezeichneten, noch zwei Modifikationen giebt, die er Eis II und Eis III nennt. Tammann hat den Stoff H_2O in drei Zustandsgebieten untersucht: von 0° bis —80° bei 1 bis 3200 kg auf

den Quadratcentimeter, ferner von — 22° bis — 15° bei 3200 bis 4000 kg (Schmelzkurve von Eis II) und bei 1 kg von — 80° bis — 180°. Die Resultate sind in Fig. 158 und 159 (a. f. S.) dargestellt.



Hier sehen wir zuerst die bekannte Schmelzkurve des gewöhnlichen Eises I, welches leichter ist als Wasser. Beim Schmelzen ist die Volumenänderung $\varDelta v < 0$ und die Kurve sinkt regelmäfsig bis zu dem Punkte D, welchem $t = -22^0$ und $p = 2200$ kg entspricht. Hier bildet sich bei Erhöhung des Druckes das Eis III, welches dichter ist als Wasser, so dafs $\varDelta v > 0$ ist. Mit wachsendem Druck steigt daher die Schmelzkurve DG von Eis III und wurde diese Kurve bis zum

Punkt g, der bei $p = 3605$ kg und $t = -17{,}3^0$ liegt, verfolgt. Durch Extrapolation findet Tammann, dafs die Schmelzkurve von Eis III bei $p = 5040$ kg und $t = -15{,}8^0$ ihren maximalen Punkt erreicht;

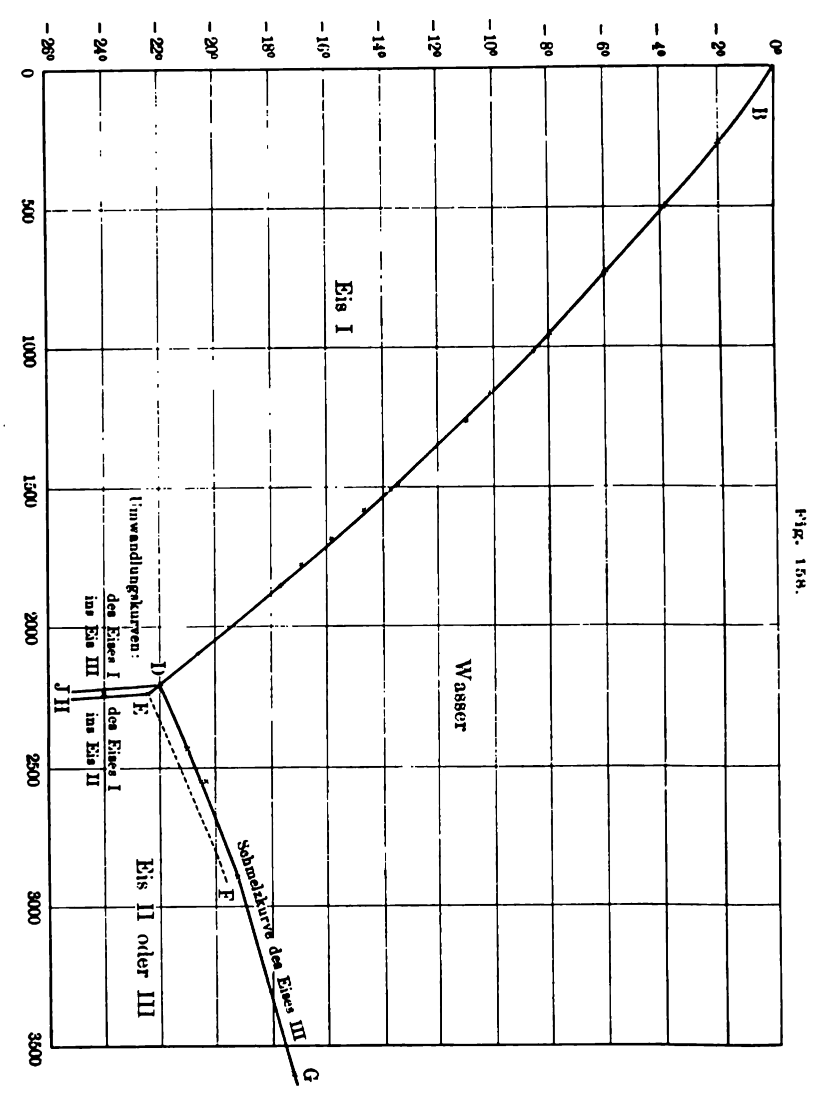
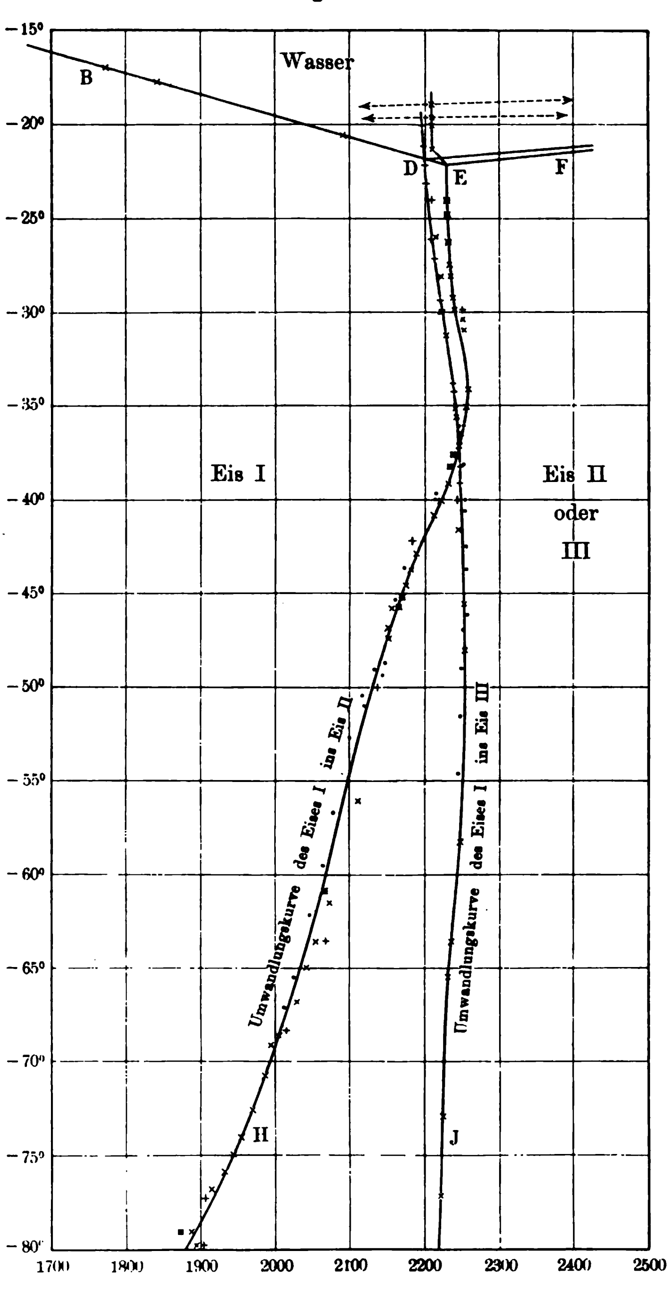


Fig. 158.

hier müfste also $\Delta v = 0$ sein. In Fig. 159 ist die Schmelzkurve des Eises III als gerade Linie von D nach rechts nur angedeutet. Im Punkt D beginnt nun auch die Umwandlungskurve DJ (Fig. 159) von Eis I in Eis III. Diese Kurve liegt zwischen -22^0 und -80^0 ihrer

Fig. 159.



Wasser
B
D
E
F
Eis I
Eis II
oder
III
Umwandlungskurve des Eises I ins Eis II
Umwandlungskurve des Eises I ins Eis III
H
J
−15°
−20°
−25°
−30°
−35°
−40°
−45°
−50°
−55°
−60°
−65°
−70°
−75°
−80°
1700
1800
1900
2000
2100
2200
2300
2400
2500

ganzen Länge nach in den engen Druckgrenzen zwischen 2200 kg und 2250 kg, sie ist **rückläufig** und erreicht bei -46^0 den höchsten Druck von 2250 kg, der bei weiterer Abkühlung bis 2210 kg bei -80^0 sinkt. Ein und demselben Druck entsprechen also je zwei Umwandlungstemperaturen von Eis I in Eis III.

Wird bei -80^0 der Druck auf 2600 bis 2900 kg erhöht, so entsteht eine neue Modifikation, das Eis II, welches sich seinem Volumen nach nur wenig von Eis III unterscheidet; seine Schmelzkurve EF (Fig. 158 und 159) ist nicht untersucht worden; wahrscheinlich verläuft sie ähnlich der Kurve DG (Fig. 158). Die Umwandlungskurve EH, Eis I in Eis II, ist in Fig. 159 dargestellt. Sie beginnt im Punkt E bei $p = 2230$ kg und $t = -22{,}4^0$ und erreicht bei -34^0 den gröfsten Druck 2252 kg, der dann bis 1885 kg bei -80^0 sinkt. Allen Drucken zwischen 2230 kg und 2252 kg entsprechen **je zwei Umwandlungstemperaturen**, die sich sämtlich zwischen -22^0 und -37^0 befinden.

Die beiden Umwandlungskurven Eis I — Eis II und Eis I — Eis III schneiden sich in einem Punkte (bei etwa -37^0), doch darf dieser Punkt, wie **Tammann** gezeigt hat, **durchaus nicht als Punkt der Umwandlungskurve Eis II — Eis III** betrachtet werden. Eis II und Eis III wurden gleichzeitig nicht beobachtet, und die betreffende Umwandlungskurve ist nicht bekannt.

An den Punkten der Umwandlungskurven DJ und EH, die den maximalen Werten des Druckes entsprechen, ist $dt:dp = \infty$, $\varrho = 0$, während die Volumänderung $\varDelta v$ eine sehr bedeutende, nämlich etwa $-0{,}19\ \mathrm{cm}^3$ auf ein Gramm Eis beträgt, d. h. so grofs ist die Kontraktion bei der Bildung von Eis II oder Eis III aus Eis I. Beim **Schmelzen** von Eis II ist $\varDelta v = 0{,}14\ \mathrm{cm}^3$, bei dem Schmelzen von Eis III ist $\varDelta v = 0{,}05\ \mathrm{cm}^3$. Beim Punkt E ist die Umwandlungswärme $\varrho_{1,3} = 3$, die Schmelzwärme $\varrho_{3,0} = 70$, wo das Zeichen 0 sich auf Wasser bezieht.

Für die latenten Umwandlungswärmen ϱ berechnet **Tammann** noch folgende Werte bei verschiedenen p und t:

Umwandlung von Eis I in Eis II			Umwandlung von Eis I in Eis III		
t^0	p kg	$\varrho_{1,2}$	t^0	p kg	$\varrho_{1,3}$
-24^0	2230	$+3$	-22^0	2200	$+4$
-32	2252	0	-30	2225	$+2$
-36	2252	-8	-40	2255 (?)	0
-40	2223	-10	-46	2255 (?)	-1
-50	2125	-7	-50	2250 (?)	$-1{,}4$
-60	2055	-5	-60	2236	$-1{,}6$
-70	2000	$-11\ (-17?)$	-70	2220	
-80	1880 (?)				

Weinstein (Thermodynamik II, S. 247. Braunschweig 1903) weist auf Druckfehler hin, die sich in Tammanns Arbeit befinden, und führt folgende Korrektionen ein: in der ersten Tabelle 1800 statt 1880 und — 17 statt — 11; in der zweiten Tabelle 2245, 2245 und 2240 statt 2255, 2255 und 2250.

Im Jahre 1903 haben Tammann und Sahmen die Beschreibung eines selbstregistrierenden Dilatographen veröffentlicht, welcher dazu dienen kann, Umwandlungspunkte einer Substanz aufzufinden. Der Apparat zeichnet die Volumenkurve (Isobare) der Substanz während der Veränderung ihrer Temperatur. Eine plötzliche Änderung weist auf eine polymorphe Umwandlung hin. Solche Umwandlungen wurden gefunden bei $Na_4P_2O_7$ (390° und 520°), Quarz (570°), K_2CO_3 (400°), Na_2SO_4 (200°), Fluorit (300°) u. a. Es können aber auch Umwandlungen existieren, bei denen das Volumen unverändert bleibt, während andere Gröfsen, z. B. die Energie, sich sprungweise ändert. Solche Umwandlungen bleiben bei dieser Methode unbemerkt.

Wir hatten in Bd. I und Bd. II mehrfach Gelegenheit, die von Lehmann entdeckten flüssigen Krystalle zu erwähnen. An diese Entdeckung knüpfte sich eine umfangreiche Litteratur, zum Teil polemischen Charakters, da mehrere Forscher die Existenz flüssiger Krystalle für unmöglich halten. Man sieht leicht ein, dafs die S. 583 dargelegten Vorstellungen von Tammann sich mit der Existenz flüssiger Krystalle nur schwer in Übereinstimmung bringen lassen.

Bilden die flüssigen Krystalle eine besondere Existenzform der Materie, so müssen auch zwei „Umwandlungen“ derselben möglich sein, nämlich erstens in feste Krystalle und zweitens in isotropische, nicht doppeltbrechende Flüssigkeit. Für jede dieser Umwandlungen mufs unsere Theorie anwendbar sein, müssen die Gröfsen ϱ, $\sigma - s = \Delta v$ und $\frac{dp}{dt}$ gewisse Werte besitzen und durch die Gleichung (35) miteinander verbunden sein. In der That haben Hulett, Schenk und Schenk und Schneider einige von diesen Gröfsen für die Umwandlung in den Zustand fester Krystalle und für den „Schmelzpunkt“ der flüssigen Krystalle bestimmt. Untersucht wurden die drei Stoffe: Azoxyanisol, Azoxyphenetol, Cholesterylbenzoat. Für diese Stoffe fand Hulett (1899) bei der unteren Umwandlung $\frac{dt}{dp} = 0{,}032$, 0,037 und 0.047 (p in Atmosphären); die Temperatur der Umwandlung wird also durch Druck erhöht. Ferner fanden Schenk und Schneider für den ersten Stoff $\varrho = 30$, für den zweiten Hulett $\varrho = 14{,}7$. Bei dem Schmelzpunkt fand Schenk sehr kleine Werte für ϱ und für die Dichteänderung. Trotzdem ist der Schmelzpunkt sehr scharf zu beobachten.

Litteratur.

Zu § 2.

Tammann: W. A. **62**, 280, 1897; **66**, 473, 1898; **68**, 553, 1899; D. A. **1**. 275, 1900; **2**, 1, 1900; **3**, 161, 1900; **7**, 198, 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 17, 1896; **23**, 326, 1897; **25**, 441, 1898; **28**, 17, 1899; **29**, 51, 1899. Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903. Siehe auch Weinberg: Rap. prés. au Congrès intern. de Physique **1**, 449, 1900 und Tammanns Bericht: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 67—153, 1902.
Landolt: Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 349, 1888.
Picard: Chem. Ber. **8**, 687, 1875.
Nernst und Hesse: Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.
Anschütz und Schultz: Chem. Ber. **10**, 1800, 1877.
Roth: Chem. Ber. **19**, 1970, 1886.
Potylizin: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **24**, Abt. f. Chem., 1, 1892.
Victor Meyer: Chem. Ber. **27**, 3129, 1894.
Baeyer: Chem. Ber. **10**, 1286, 1877.
Petersen: Chem. Ber. **7**, 59, 1874.
Markownikow: Lieb. Ann. **182**, 340, 1876.
Lenz: Chem. Ber. **12**, 582, 1879.
Solonina: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 819, 1898; Chem. Centralbl. **1**, 327, 1899.
Mills: Phil. Mag. (5) **17**, 175, 1883.
Franchimont: Rec. trav. Pays-Bas **16**, 126, 1897.
Moissan (Kalk): Bull. soc. chim. (3) **27—28**, 660, 1902.
Saint Claire Deville: Ann. chim. et phys. (3) **46**, 182, 1856.
Gaudin: Compt. rend. **12**, 947, 1841; **26**, 94, 1848.
Despretz: Compt. rend. **28**, 29, 1849.
Moissan: Compt. rend. 1893—1898; Ann. phys. et chim. (7) **4**, 136, 1895.

Zu § 3.

Tammann: Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 441, 1889.
Heycock and Neville: Journ. Chem. Soc. 1889, p. 666; 1890, p. 376.
Guthrie: Phil. Mag. (5) **17**, 462, 1884.
Gautier: Compt. rend. **123**, 109, 1896.
Roberts-Austen: Proc. R. Soc. **50**, 367, 1892.
Merz und Weith: Chem. Ber. **14**, 1438, 1881.
van Aubel: Journ. de phys. (3) **7**, 223, 1898; Compt. rend. **132**, 1266, 1901.
Wright: Journ. Soc. chem. Industry, Juni 1892.
Kurnakow: Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 927, 1899; Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 439, 1899.
Kurnakow und Puschin: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 565, 588, 1901; Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 86, 109, 1902.
Heycock and Neville: Phil. Trans. **194**, 201, 1900 (Au—Al); Proc. R. Soc. **68**, 1, 1901 (Cu—Sn).
Kapp: D. A. **6**, 754, 1901; Diss. Königsberg 1901.
Boudouard: Compt. rend. **133**, 1003, 1901; **134**, 1431, 1902; **135**, 794, 1902; **136**, 1327, 1903; Bull. Soc. chim. **27—28**, 5, 45, 1901; **29—30**, 629, 1903.
Charpy: Journ. d. phys. (3) **7**, 504, 1898.
Stokes: Proc. R. Soc. **49**, 174, 1891.
Wright: Proc. R. Soc. **52**, 536, 1893.
Fay and Gillson: Amer. Chem. J. **27**, 81, 1902.
Fay and Achley: Amer. Chem. J. **27**, 95, 1902.

Pélabon: Compt. rend. **137**, 648, 920, 1903.
Rudberg: Pogg. Ann. **18**, 240, 1830.
E. Wiedemann: W. A. **3**, 237, 1878; **20**, 228, 1883.
Spring: Bull. de l'Acad. de Bruxelles (3) **11**, 355, 1886.
Mazzotto: Atti d. R. Acad. di Torino **17**, 111, 1881.
Hallock: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 378, 1888.
Schaffgotsch: Pogg. Ann. **102**, 293, 1857.
Schütz: W. A. **46**, 177, 1892.
Bachmetjew und Wsharow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 237, 1893.
Spring (Salzmischungen): Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 536, 1888.
Bakhuis-Roozeboom: Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 385, 1899.
Van-Laar: Versl. k. Akad. van Wet. 1902—1903, p. 478, 576; 1903, p. 169.
Heintz: Pogg. Ann. **92**, 588, 1854.
Battelli e Palazzo: Nuovo Cim. (3) **17**, 94, 1885.
Battelli e Martinetti: Atti d. R. Acad. d. Torino **20**, 1.
Ssaposhnikow, Helwich und Rdultowski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, chem. Teil, 1073, 1903.
Ssaposhnikow: Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 688, 1904.

Weitere Litteratur.

D. Mazzotto: Rend. R. Ist. Lomb. (3) **18**, 1884; Beibl. **9**, 664, 1885.
Vicentini e Omodei: Atti R. Ac. Roma **3**, 235, 294, 321, 1887.
Schrader: Studien über die Struktur der Legierungen, Progr. Nr. 6. Insterburg 1889—1890.
Rudberg: Pogg. Ann. **71**, 460, 1847.
Matthiessen: Phil. Trans. 1860, p. 177; Pogg. Ann. **110**, 21, 1860.

Zu § 4.

Despretz: Compt. rend. **2**, 1836; Pogg. Ann. **41**, 492, 1837.
Monti: Atti d. Acad. d. Torino **27**, 94, 1891.
Fahrenheit: Phil. Trans. **38**, 78, 1724.
Gay-Lussac: Ann. chim. et phys. (2) **63**, 363, 1836.
Despretz: Compt. rend. **5**, 19, 1837.
Dufour: Ann. chim. et phys. (3) **68**, 370, 1863.
Gernez: Compt. rend. **95**, 1278, 1882; Journ. d. phys. (2) **2**, 159, 1883.
Tumlirz: Wien. Ber. **103**, 268, 1894.
Moore: Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 545, 1893.
Tammann: W. A. **62**, 289, 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 326, 1897; **24**, 152, 1897. Weitere Arbeiten s. zu § 2.
Borodowski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, chem. Teil, 128, 1903; Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 75, 1903.
Bogojawlensky: Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 585, 1898.
Bachmetjew: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 218, 1900; Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. **10**, No. 7, 1900.
Ostwald: Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 289, 1897; Ann. d. chim. et phys. (5) **6**, 275, 1875.
Wilson: Phil. Mag. (5) **50**, 238, 1900; Proc. Cambr. Phil. Soc. **10**, I, 25.
Pickardt: Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 17, 1902.
Joffé: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 565, 1903.
Meyer Wildermann: Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 51, 1898.

Zu § 5.

Ermann: Pogg. Ann. **9**, 557, 1827.
Kopp: Lieb. Ann. **93**, 129, 1855.

Plücker und Geifsler: Pogg. Ann. **86**, 238, 1852.
Bunsen: Pogg. Ann. **141**, 31, 1870.
Zakrzewski: W. A. **47**, 155, 1892.
Nichols: Phys. Rev. **8**, 21, 1899.
Barnes: Phys. Rev. **13**, 55, 1901; Phys. Zeitschr. **3**, 81, 1901—1902.
Vincent: Phys. Rev. **15**, 129, 1902.
Grunmach: Phys. Zeitschr. **3**, 134, 1901—1902.
Joly: Scient. Trans. R. Dublin Soc. (2) **6**, 283, 1897.
Frl. Sobolewa: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, chem. Teil, 714, 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 75, 1902.
Mallet: Proc. R. Soc. **26**, 77, 1877.
Arons: W. A. **53**, 107, 1894.
Pettersson: Journ. pr. Chem. (2) **24**, 129, 293, 1881.
Ferche: W. A. **44**, 265, 1891.
Battelli e Palazzo: Mem. d. R. Acc. dei Lincei (4) **1**, 1, 283, 1885.
Heydweiller: W. A. **61**, 526, 1897.
Nies und Winkelmann: W. A. **13**, 43, 1881.
E. Wiedemann: W. A. **20**, 228, 1883.
Roberts and Wrightson: Nature (engl.) **24**, 470, 1881.
Vicentini e Omodei: Atti d. R. Acc. di Torino **22**, 1887; Beibl. **11**, 768, 1887.
Battelli: Atti d. R. Ist. Ven. (3) **3**, 1886; Beibl. **11**, 233, 1887.
Töpler: W. A. **53**, 343, 1894.
Billet: Jahresber. d. Chem. 1855, S. 46.

Zu § 7.

J. Thomson: Phil. Trans. Edinb. **16**, 1845; Phil. Mag. (3) **37**, 1850.
W. Thomson: Phil. Mag. (3) **37**, 1850; Ann. chim. et phys. (3) **35**, 381, 1852.
Clausius: Pogg. Ann. **81**, 168, 1850; Abhandlungen **1**, 92.
Dewar: Proc. R. Soc. **30**, 533, 1880.
Goossens: Arch. Néerl. **20**, 449, 1886.
Amagat: Compt. rend. **117**, 507, 1893.
Mousson: Pogg. Ann. **105**, 161, 1858; Ann. chim. et phys. (3) **56**, 252, 1859.
Bottomley: Pogg. Ann. **148**, 192, 1873.
Forbes: Proc. R. Soc. **10**, 1860.
Mosley: Phil. Mag. (4) **39**, 1, 1870.
M'Connel and Kidd: Proc. R. Soc. **49**, 323, 1891.
Koch und Klocke: W. A. **8**, 661, 1879.
Pfaundler: Wien. Ber. **59**, II, 201, 1869.
Pfaff: Pogg. Ann. **155**, 169, 1875.
Bunsen: Pogg. Ann. **81**, 562, 1850.
Hopkins: Athenaeum 1854, p. 1207; Dinglers Journal **134**, 314, 1854.
Battelli: Journ. de phys. (2) **6**, 90, 1887; Atti d. R. Ist. Ven. (3) **3**, 1886.
Damien: Compt. rend. **108**, 1159, 1889; **112**, 785, 1891.
Amagat: Compt. rend. **105**, 165, 1887.
De Visser: Diss. Utrecht 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 767, 1892; Rec. des Trav. chim. de Pays-Bas. **12**, 154, 1893; Beibl. **18**, 445, 1894.
Demerliac: Compt. rend. **122**, 1117, 1896; **124**, 75, 1897; Journ. de phys. (3) **6**, 126, 1897; **7**, 591, 1898; Diss. Caen 1898.
Barus: Sill. Journ. (3) **42**, 125, 1891; Bull. Geolog. Survey 1892, No. 96.
Heydweiller: W. A. **64**, 725, 1898.
Tammann: s. zu § 2.

Ferche: W. A. **44**, 265, 1891.
Brillouin: Ann. chim. et phys. (7) **13**, 264, 1898.
Mack: Compt. rend. **127**, 361, 1898.
Wischeslawzew: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 41, 1902.
Lampa: Sitzungsber. d. Wiener Akad. **111**, 316, 1902.
Hulett: Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 629, 1899; Diss. Leipzig 1899.

Zu § 9.

Pettersson: Journ. pr. Chem. (2) **24**, 151, 1881.
Person: Ann. chim. et phys. (3) **21**, 312, 1847; **24**, 265, 1848; **30**, 73, 1850; Pogg. Ann. **73**, 469, 1848.
Fischer: W. A. **28**, 429, 1886.
Battelli: Atti d. R. Ist. Ven. (3) **3**, 1886; Beibl. **11**, 233, 1887.
Trentinaglia: Wien. Ber. **72**, 1875.
Pickering: Proc. R. Soc. **49**, 20, 1891.
Wilke s. Fischer: Geschichte der Physik **7**, 364.
Lavoisier et Laplace: Mém. de l'Acad. des Sc. 1780.
De la Provostaye et Desains: Ann. chim. et phys. (3) **8**, 1843; Pogg. Ann. **62**, 30, 1844.
Regnault: Ann. chim. et phys. (3) **8**, 1843; Pogg. Ann. **62**, 42, 1844.
Person: Ann. chim. et phys. (3) **30**, 1850.
Hess: Mélanges phys. et chim. (Acad. de St.-Petersb.) 1.
Bunsen: Pogg. Ann. **141**, 30, 1870.
Behn: D. A. **1**, 272, 1900.
Sutherland: Phil. Mag. (5) **50**, 475, 1900.
Tammann: W. A. **67**, 871, 1899.
A. W. Smith, Phys. Rev. **17**, 193, 1903.
Forcrand: Ann. chim. et phys. (7) **28**, 384, 531, 1903; **29**, 5, 1903.
Robertson: Proc. Chem. Soc. **18**, 131, 1902; Journ. Chem. Soc. **81**, 1233, 1902.

Zu § 11.

Reicher: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 221, 1888.
Bellati e Romanesi: Atti del. Ist. Ven. 1885.
Lussana: Nuovo Cimento (4) **1**, 97, 1895.
Tammann und Sahmen: D. A. **10**, 879, 1903.
Tammann: W. A. **67**, 871, 1899; **68**, 640, 1899; s. auch unter § 2.
Hollmann und Tammann: D. A. **6**, 74, 1901.
Hulett: Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 629, 1899.
Schenk und Schneider: Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 546, 1899.
Schenk: Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 337, 1898; **28**, 280, 1899.

Elftes Kapitel.

Übergang aus dem flüssigen und festen Zustande in den gasförmigen und umgekehrt.

§ 1. **Verdampfung und Verflüssigung.** Jede Flüssigkeit, welche eine freie Oberfläche besitzt, d. h. eine solche, welche nicht mit

einem festen Körper oder mit einer anderen Flüssigkeit in Berührung steht, verdampft ununterbrochen an dieser Oberfläche. In Bd. I wurde bereits erwähnt, wie wir uns den Mechanismus der Verdampfung, von der kinetischen Theorie der Struktur der Substanz ausgehend, zu denken haben. Die der Oberflächenschicht angehörigen Moleküle der Flüssigkeit, welche im gegebenen Moment eine grofse Geschwindigkeit in einer Richtung besitzen, die mit der Oberfläche einen genügend grofsen Winkel bildet, entweichen aus der Einflufssphäre der benachbarten Moleküle und folglich auch aus der Flüssigkeit selbst. Die Gesamtheit der aus der Flüssigkeit entweichenden Moleküle bildet einen gasförmigen Körper, welchen man als den Dampf dieser Flüssigkeit bezeichnet. In Bd. I wurde darauf hingewiesen, dafs die Verdampfung von einem Sinken der Temperatur der Flüssigkeit begleitet sein mufs, da sich die Moleküle, welche die gröfste Geschwindigkeit besitzen, aus dieser entfernen. Diese Geschwindigkeit wird jedoch infolge des Entgegenwirkens der Kohäsionskräfte vermindert und daher ist die Temperatur des Dampfes stets gleich der Temperatur der Flüssigkeit selbst.

Befindet sich über der Flüssigkeit ein luftleerer Raum, so geht, wenigstens im ersten Moment, die Verdampfung mit sehr grofser Geschwindigkeit vor sich. Wenn sich dagegen über der Oberfläche der Flüssigkeit irgend ein Gas oder der Dampf einer anderen Flüssigkeit befindet, so treffen viele der aus der Flüssigkeit entweichenden Moleküle mit den Molekülen des Gases oder Dampfes zusammen und werden von diesen in die Flüssigkeit zurückgeworfen, infolgedessen die Verdampfung nur sehr langsam erfolgt.

Befindet sich über der Flüssigkeit ein unbegrenzter Raum, in dem der Dampf sich bis zu einem Grade zerstreuen kann, dafs die Dichtigkeit des Dampfes in der Nähe der Flüssigkeit stets gering bleibt, so geht die Verdampfung ununterbrochen vor sich, bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist. Die Geschwindigkeit der Verdampfung wächst mit der Temperatur, was sich leicht auf Grund der nämlichen kinetischen Theorie der Struktur der Substanz erklärt. Mit der Zunahme der Temperatur verringert sich wahrscheinlich die Wirkung derjenigen inneren Ursachen, welche wir Kohäsion nennen; gleichzeitig wächst die mittlere Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle und hierdurch wird nicht nur das Entweichen der Moleküle aus der Oberflächenschicht der Flüssigkeit in den äufseren Raum erleichtert, sondern auch die Wahrscheinlichkeit der Rückbewegung der Flüssigkeitsmoleküle infolge des Zusammenstofsens mit den Gas- oder Dampfmolekülen im Raume geringer.

Erfolgt die Verdampfung in einem geschlossenen Raume, so stofsen die Moleküle des Dampfes bei ihren Bewegungen nicht allein gegen die umgebenden Wände, sondern auch gegen die Oberfläche der Flüssigkeit, in der sie zurückgehalten werden, sobald sie in die Sphäre

der molekularen Einwirkung gelangen. Je dichter der Dampf über der Flüssigkeit, desto gröfser ist die Anzahl der in gegebener Zeit in die Flüssigkeit zurückgelangenden Moleküle. Die Flüssigkeitsmenge hört auf sich zu verringern, und es tritt gewissermafsen ein Stillstand in der Verdampfung ein, wenn der Dampf so dicht wird, dafs die Zahl der in gewisser Zeit in die Flüssigkeit zurückkehrenden Moleküle der Zahl der in der nämlichen Zeit aus der Flüssigkeit entweichenden Moleküle gleichkommt. Es tritt dann dynamisches Gleichgewicht ein (Tl. I): die Menge der Flüssigkeit und des Dampfes bleibt unverändert. Die Dichtigkeit des Dampfes und folglich auch die Spannkraft desselben haben hierbei einen gewissen Grenzwert erreicht, welcher für eine gegebene Flüssigkeit und bei gegebener Temperatur nicht mehr gesteigert werden kann. In diesem Falle sagt man, dafs der Dampf gesättigt ist. Befand sich anfangs über der Flüssigkeit ein luftleerer Raum, so wird die Sättigung in sehr kurzer Zeit erreicht. Enthält indes der freie Raum über der Flüssigkeit Gas, so erfolgt, wie oben erwähnt, die Verdampfung überhaupt langsam und tritt die Sättigung erst nach geraumer Zeit ein. Bei Zunahme der Temperatur wächst die Verdampfungsgeschwindigkeit, das Gleichgewicht wird gestört und tritt von neuem ein, wenn die Spannkraft des Dampfes einen neuen vergröfserten Wert erreicht hat. Die Spannkraft p des gesättigten Dampfes wächst mit der Temperatur t. Die Abhängigkeit der Gröfse p von t drücken wir aus in der Form

$$p = f(t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Die Form dieser Funktion hängt von der Art der Flüssigkeit ab.

Die Abhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit v von verschiedenen Umständen ist zuerst von Dalton untersucht worden; er fand, dafs v proportional sei der freien Flüssigkeitsoberfläche S, sowie auch proportional der Differenz der Spannkraft P der gesättigten Dämpfe bei der Temperatur der verdampfenden Flüssigkeit und der Spannkraft p der bereits über der Flüssigkeit befindlichen Dämpfe: aufserdem fand er, dafs diese Geschwindigkeit umgekehrt proportional sei der Spannkraft H des äufseren über der Flüssigkeit befindlichen Gases (z. B. der Luft). Bei $H = 0$, d. h. bei Verdampfung in einen luftleeren Raum, ist die Geschwindigkeit v unendlich grofs. Das Gesagte führt uns zu der Formel

$$v = \frac{CS}{H}(P - p) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1\,a)$$

wo C ein konstanter Faktor ist. Diese Gesetze können jedoch nicht als genaue gelten. Dalton fand bereits, dafs die Zahl C von der Bewegungsgeschwindigkeit des Gases, also z. B. von der Windgeschwin-

digkeit abhängt. Laval fand, dafs v umgekehrt proportional H^n sei, wo n von der Art der Flüssigkeit und von dem umgebenden Gase abhängt. So z. B. ist in Luft $n = 1{,}18$ für Wasser, $n = 1{,}08$ für Alkohol, $n = 0{,}66$ für Benzin und $n = 0{,}61$ für Äther; in Wasserstoff ist $n = 0{,}78$ für Wasser, Alkohol und Benzin, und $n = 0{,}49$ für Äther. Stefan zeigte ferner, dafs die Verdampfungsgeschwindigkeit von der Form und den Dimensionen der freien Flüssigkeitsoberfläche und, in einigen Fällen, von der Form des Gefäfses abhängig sei. Die Verdampfung geht in den mittleren Teilen der Oberfläche in anderer Weise als an dem Rande derselben vor sich. Sehr interessante theoretische Untersuchungen führten Stefan zu dem unerwarteten Resultat, dafs die in gegebener Zeit sich bildende Dampfmenge in vielen Fällen nicht der Gröfse der Flüssigkeitsoberfläche, wie gewöhnlich angenommen wird, sondern den linearen Dimensionen derselben proportional sei: Ist z. B. die Oberfläche kreisförmig, so ist die Verdampfungsgeschwindigkeit proportional dem Radius, aber nicht der Kreisfläche. Winkelmann, Sresnewski u. a. haben sich mit der experimentellen Prüfung dieses Gesetzes beschäftigt. In einer späteren Arbeit hat Stefan die Strömungslinien der Dampfteilchen (Hyperbeln) und die Oberflächen gleicher Dampfspannung (Rotationsellipsoide) für kreisförmige Becken untersucht und eine Reihe weiterer interessanter Formeln entwickelt. Experimentelle Untersuchungen von Pallich (1897) über Verdunstung von Wasser zeigten aber mehrfache Abweichungen von den theoretischen Resultaten Stefans.

Ferner untersuchte Stefan die Frage der Verdampfungsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten in vertikalen Röhren, in denen sich über der Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht gesättigten Dampfes bildete, während über dem oberen Ende der Röhren die Dichte des in den äufseren Raum sich zerstreuenden Dampfes gleich Null angenommen werden kann. Stefan zeigte, dafs die Verdampfungsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen umgekehrt proportional sei dem Abstande des Niveaus der Flüssigkeit von dem oberen Ende der Röhre.

Bei der Verdampfung einer Gewichtseinheit Flüssigkeit wird eine gewisse Wärmemenge ϱ zur inneren Arbeit der Trennung der Moleküle und zur äufseren Arbeit der Ausdehnung verbraucht, welche letztere geleistet werden mufs, wenn die Verdampfung nicht in einem luftleeren Raum stattfindet, da das specifische Volumen des Dampfes stets gröfser ist, als das specifische Volumen der Flüssigkeit. Die Wärme ϱ wird latente Verdampfungswärme genannt. Sie ist von der Art der Flüssigkeit und, für eine gegebene Flüssigkeit, von der Temperatur t abhängig, bei welcher die Verdampfung vor sich geht; wir führen die Bezeichnung

$$\varrho = \varphi(t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

ein. Wird gesättigter Dampf abgekühlt oder isothermischer Kompression unterzogen, so geht ein Teil des Dampfes in den flüssigen Zustand über, wobei die latente Verflüssigungswärme, die der latenten Verdampfungswärme gleich ist, frei wird. Ein vom Sättigungspunkte sehr weit entfernter Dampf besitzt alle Eigenschaften der Gase, d. h. er folgt den Gesetzen von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac und ist die innere Arbeit in ihm sehr gering. Je mehr der Dampf sich dem Sättigungspunkte nähert, desto mehr weichen seine Eigenschaften von denen der idealen Gase ab. Dieses legt die Voraussetzung nahe, dafs sämtliche Substanzen, die uns im gasförmigen Zustande bekannt sind, vom Sättigungspunkte weit entfernte Dämpfe von Flüssigkeiten sind; gegenwärtig ist es thatsächlich gelungen, sämtliche Gase (aufser Helium) in den flüssigen Zustand umzuwandeln. Auf diese Weise schwindet gewissermafsen der Unterschied zwischen Dampf und Gas. Wir werden jedoch auch weiterhin mit Gas eine solche Substanz bezeichnen, deren Eigenschaften sich von den Eigenschaften, die den idealen Gasen zugeschrieben werden, sehr wenig unterscheiden und die Bezeichnung Dampf für diejenige Substanz beibehalten, welche dem Sättigungspunkte, d. h. dem flüssigen Zustande bereits nahe ist. Eine derartige Unterscheidung ist allerdings recht unbestimmt und wenig wissenschaftlich; sie erweist sich aber als bequem und hat sich in der Praxis erhalten.

Eine wissenschaftlichere Unterscheidung zwischen Dampf und Gas liefse sich gewinnen, wenn man zu den von der kritischen Temperatur abhängigen Erscheinungen zurückgreift; von der kritischen Temperatur war bereits in Bd. I die Rede, und wird dieselbe weiter unten noch genauer besprochen werden. Wir sahen, dafs Gase sich bei einer Temperatur, die höher als die kritische ist, nicht verflüssigen lassen, wie grofs auch der Druck sein mag, und dafs folglich die Abkühlung unter die kritische Temperatur die Vorbedingung zur Verflüssigung eines Gases ist. Man könnte daher eine Substanz mit Gas bezeichnen, wenn ihre Temperatur höher als die kritische, mit Dampf dagegen, wenn ihre Temperatur niedriger als die kritische ist. Dies ist indes für die Praxis unbequem, denn wir wären gezwungen, CO_2 bei 32^0 als Gas und bei 30^0 als Dampf zu bezeichnen, da die kritische Temperatur desselben 31^0 beträgt.

Im vierten Abschnitt (Bd. I) haben wir die Eigenschaften der Gase und folglich auch der Dämpfe, welche vom Sättigungspunkte weit entfernt sind, besprochen. In diesem Kapitel werden wir die Erscheinung des Überganges einer Substanz aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand, und umgekehrt, betrachten. Die folgenden Kapitel sind der Betrachtung der Eigenschaften der Dämpfe, und zwar der gesättigten und ungesättigten, gewidmet; im letzten Falle wird vorausgesetzt, dafs die Eigenschaften des Dampfes von denen der idealen Gase weit entfernt sind, d. h., dafs der Dampf dem Sättigungspunkte nahe ist.

§ 2. Sieden. Wenn einer Flüssigkeit mehr Wärme zuströmt, als zum Unterhalt der an ihrer Oberfläche vor sich gehenden Verdampfung erforderlich ist, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit und die Verdampfung, welche anfänglich nur an der Oberfläche der Flüssigkeit erfolgt, nimmt zu. Bei einer gewissen Temperatur beginnt jedoch die Bildung von Dampfbläschen an den Wänden des Gefäfses, in dem sich die Flüssigkeit befindet, sowie auch im Inneren der Flüssigkeit. Diese Bläschen steigen in der Flüssigkeit auf und platzen an der Oberfläche derselben, wobei der in ihnen enthaltene Dampf frei wird. Die Oberfläche der Flüssigkeit ist stark bewegt und im Inneren derselben finden mehr oder weniger heftige und unregelmäfsige Bewegungen statt. Diese Erscheinung nennt man das Sieden der Flüssigkeit und zwar gilt als Charakteristikum desselben das Auftreten der Dampfbläschen unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Sobald das Sieden begonnen hat, wird die gesamte, der Flüssigkeit von aufsen her zuströmende Wärme zur Dampfbildung verbraucht. Die Temperatur, welche wir Siedepunkt nennen, bleibt während der ganzen Dauer des Siedens konstant. Dieser entspricht ein gewisser Wert der Gröfse ϱ, welche wir die latente Siedewärme nennen.

Die Siedetemperatur t hängt von dem Drucke p ab, unter welchem sich die Flüssigkeit befindet, denn das Sieden geht dann vor sich, wenn die Spannkraft des in den Bläschen im Inneren der Flüssigkeit enthaltenen Dampfes den äufseren Druck p ein wenig übertrifft. Bisweilen pflegt man den Siedepunkt als diejenige Temperatur zu bezeichnen, bei der die Spannkraft des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit dem äufseren Druck gleichkommt. Diese Definition ist indes nicht ganz genau, da die Dampfspannung nicht allein im Inneren der Flüssigkeit in den Bläschen, sondern auch an der Oberfläche selbst ein wenig gröfser, als der äufsere Druck sein mufs; im entgegengesetzten Falle würde der Dampf bei seiner Bewegung von den Stellen gröfseren Druckes zu denjenigen geringeren Druckes nicht aufsteigen. Bei der Besprechung der Konstruktion der zur Bestimmung oder Prüfung des oberen Fixpunktes der Thermometerskala dienenden Apparate haben wir (S. 36) darauf hingewiesen, dafs es notwendig ist, an diese Apparate ein besonderes Manometer zur Bestimmung der Differenz zwischen dem barometrischen Drucke und der Spannkraft des Dampfes anzubringen.

Bei Änderung des äufseren Druckes p variiert der Siedepunkt innerhalb weiter Grenzen und hierin besteht der wichtige, wenngleich nur quantitative, Unterschied zwischen dem Schmelzen und Sieden. Unter der Glocke einer Luftpumpe beginnt Wasser bei Temperaturen, die 0^0 nahe kommen, zu sieden; im geschlossenen Raume siedet Wasser unter dem Drucke des eigenen Dampfes bei einer Temperatur, welche 100^0 bedeutend übersteigen kann; in dem aus dem Elementarkursus

der Physik bekannten **Papinschen** Topf erzielt man leicht Temperaturen bis zu 130°. Nimmt der äufsere Druck ab, welcher auch durch die höher gelagerten Schichten der Flüssigkeit ausgeübt werden kann, so kann das plötzliche starke Sieden den Charakter einer Explosion annehmen. Hieraus gründet sich die von **Bunsen** und **Tyndall** gegebene Erklärung der **Geyser** in Island und an anderen Orten; **Tyndall** hat einen Apparat konstruiert, mit dem man die in den Geysern beobachteten Erscheinungen erzeugen kann.

Wir bezeichneten mit $p = f(t)$ die Abhängigkeit der Spannkraft des gesättigten Dampfes von der Temperatur; der sich hieraus ergebende Ausdruck

$$t = F(p) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

bestimmt die Abhängigkeit der Siedetemperatur t von dem äufseren Drucke p.

Zur Bestimmung der Siedepunkte von Flüssigkeiten werden Apparate benutzt, welche dem in Fig. 10, S. 36, abgebildeten und zur Bestimmung oder Prüfung des oberen Fixpunktes (100°) auf der Thermometerskala dienenden Apparat mehr oder weniger ähnlich sind. Verschiedene derartige Apparate wurden von **Maine**, **Pawlewski**, **Handl** und **Přibram**, **Carnelley** und **Williams**, **Jones** und anderen konstruiert. Bei allen diesen Apparaten befindet sich das Thermometerreservoir über der Flüssigkeit, d. h. in den aus der inneren, oben offenen Röhre aufsteigenden Dämpfen, welche sich dann in dem Raume zwischen dieser und der äufseren Röhre herabsenken. **Kahlbaum** hat übrigens die Konstruktion des Apparates derart geändert, dafs die Dämpfe in dem äufseren Raume aufsteigen und sich in dem inneren Raume herabsenken, welcher das Thermometerreservoir enthält und mit einem Kühlapparat verbunden ist. Der Hauptteil dieses Apparates ist in Fig. 160 abgebildet. Im letzten Kapitel werden wir nochmals zu den Methoden der Siedepunktbestimmungen zurückkehren.

Fig. 160.

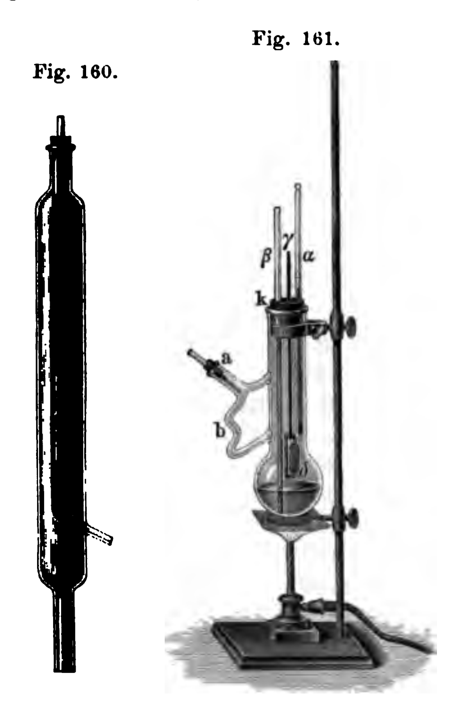


Fig. 161.

Von groſsem Interesse ist die Bestimmung der Dichte und des Molekularvolumens bei der Siedetemperatur. Hierzu kann der in Fig. 161 (a. v. S.) abgebildete Apparat dienen. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem Kolben; mit der Flüssigkeit ist ebenfalls das Pyknometer δ angefüllt, welches an dem Drahte γ im Kolben aufgehängt ist; α ist das Thermometer, β die Kapillarröhre, durch welche ein schwacher Luftstrom geleitet wird, wenn die Flüssigkeit unregelmäſsig, d. h. stoſsweise (siehe unten) siedet. Die Röhre a führt in den Kühlapparat; die Röhre b dient dazu, daſs die kondensierte kalte Flüssigkeit nicht auf das Thermometer fällt. Ist das Gewicht, der Inhalt und der Ausdehnungskoeffizient des Pyknometers bekannt, so ist, nachdem man dasselbe zusammen mit der Flüssigkeit gewogen, welche nach anhaltendem Verharren in den Dämpfen dieser Flüssigkeit in ihm zurückbleibt, die Dichte d der Flüssigkeit bei der Siedetemperatur leicht zu bestimmen; das Molekularvolumen v der Flüssigkeit bei der nämlichen Temperatur erhält man gemäſs der Formel $v = m : d$, wo m ihr Molekulargewicht ist.

Wenn man allgemein von dem Siedepunkte einer Flüssigkeit spricht, so meint man die Temperatur t, bei welcher die Flüssigkeit siedet, wenn sie sich unter dem Normaldrucke von 760 mm befindet. Da im allgemeinen während des Versuches der barometrische Druck vom normalen abweicht, so ist es erforderlich, zur Erzielung vergleichbarer Resultate, den beobachteten Druck t auf den Normaldruck zu reduzieren. Weiter unten werden wir sehen, wie diese Reduktion eingeführt wird.

Der Siedepunkt der Flüssigkeiten hängt von dem Material des Gefäſses ab, in welchem das Sieden erfolgt, sowie auch von dem Grade der Reinheit desselben. Eine wichtige Rolle beim Sieden spielt die in der Flüssigkeit gelöste oder innerhalb der Flüssigkeit oder an den Wänden des Gefäſses, selbst in noch so geringer Menge, befindliche Luft oder anderes Gas.

Der Nachweis des Einflusses des Gefäſses auf den Siedepunkt wird gewöhnlich Gay-Lussac (1817) zugeschrieben; man hat indes offenbar schon im XVIII. Jahrhundert diesen Einfluſs berücksichtigt, da im Jahre 1777 ein Bericht der Mitglieder der Royal Society in London erschien, in welchem anempfohlen wurde, die Thermometerkugel nicht in die siedende Flüssigkeit, sondern in die Dämpfe derselben zu bringen. Auf den Einfluſs des Gefäſses hat auch Achard im Jahre 1784 hingewiesen. Gay-Lussac fand, daſs der Siedepunkt in einem Glasgefäſse höher ist als in einem Metallgefäſse; dieses Resultat ist von Munke und Rudberg bestätigt worden. Marcet hat diese Erscheinung später genau untersucht. Er fand, daſs der Siedepunkt einer gegebenen Flüssigkeit desto höher ist, je besser dieselbe die Gefäſswandung benetzt, d. h. je gröſser die Adhäsion der

Flüssigkeitsmoleküle zu den Molekülen der Substanz ist, aus der die innere Oberflächenschicht der Gefäfswandung besteht. In einem sorgfältig mit Schwefelsäure ausgewaschenen und danach mit Wasser ausgespülten Glasgefäfse erhält man einen Siedepunkt für Wasser, welcher um 6° höher ist als in einem Metallgefäfse. Ein ähnliches Resultat erhielt Marcet auch für andere Flüssigkeiten.

Der Einflufs der gelösten Luft auf den Siedepunkt des Wassers wurde von De Luc (1772) entdeckt, welcher die Ansicht aussprach, dafs sich die Dampfbläschen im Inneren der Flüssigkeit beim Sieden derselben um sehr kleine Luftbläschen bilden, die gewissermafsen die Kerne sind, um welche durch innere Verdampfung die Dampfbläschen entstehen. Er fand, dafs Wasser, aus dem die Luft durch anhaltendes Kochen entfernt ist, in einer Röhre bis 130° C. erhitzt werden könne, ohne zu sieden. Mit dieser Frage beschäftigten sich Donny, Dufour, Gernez, Krebs, Grove u. a. Donny zeigte, dafs reines Wasser in einem sorgfältig gereinigten Glasgefäfse erst bei 137° zu sieden beginnt, wobei gewissermafsen eine Explosion der überhitzten Masse erfolgt. Dufour beobachtete das Sieden erhitzten Wassers unter der Glocke einer Luftpumpe, nachdem sämtliche Luft aus dem Wasser ausgetrieben war. Es erwies sich, dafs die Siedetemperatur bisweilen diejenige Temperatur, die sich entsprechend dem angewandten Drucke erwarten liefs, um 20° und mehr übertraf. Krebs gelang es, sorgfältig von Luft befreites Wasser fast bis auf 200° zu erhitzen, ohne dafs es zu sieden begann, und Grove sprach die Meinung aus, dafs absolut reines Wasser überhaupt nicht zum Sieden gebracht werden könne.

Das kleinste Luftbläschen, wenn es in überhitztes Wasser gebracht wird, ruft sofort starkes Sieden hervor, wobei sämtliche Dampfbläschen sich nacheinander an derjenigen Stelle bilden, wo sich das Luftbläschen befindet; hierbei wird dieses, wenn auch äufserst langsam, immer kleiner; offenbar führt jedes Dampfbläschen eine gewisse Menge Luft mit sich fort. Gernez zeigte, dafs 1 cbmm Luft das Sieden im Laufe von 24 Stunden zu unterhalten im stande sei, wobei sich um dieselbe oder richtiger aus derselben bis zu einer halben Million Dampfbläschen von 5 mm Durchmesser bilden.

Der Siedepunkt des Wassers, welcher durch den Einflufs des Gefäfses oder infolge des Fehlens von Luft im Wasser erhöht ist, wird sofort normal, wenn man in die Flüssigkeit Sand, Feilspäne oder überhaupt irgend einen festen Körper einführt; es tritt dann auch sogleich an der Oberfläche die Bildung von Dampfbläschen ein. Diese Erscheinung wird ohne Zweifel durch diejenige Luftschicht hervorgerufen, welche die Oberfläche der festen Körper bedeckt (Teil I); sie ist analog einem der Fälle des Freiwerdens gelöster Gase aus Flüssigkeiten (Teil I). Sobald die Luftschicht verbraucht ist, verliert der Körper die Fähigkeit, das Sieden hervorzurufen. Tomlinson zeigte, dafs eine dem Sieden

nahe Flüssigkeit zum Sieden gebracht wird, wenn man in sie einen Draht eintaucht. Allerdings hört das Sieden nach einiger Zeit auf; der Draht wird unwirksam. Ein vorher erhitzter und darauf in den Dämpfen der Flüssigkeit selbst abgekühlter Draht ist überhaupt nicht wirksam. Ein unwirksamer Draht ruft von neuem das Sieden hervor, wenn er eine Zeit lang an der Luft gelegen hat. Tomlinson schreibt übrigens nicht der Luft selbst, sondern dem in ihr enthaltenen Staube die Hauptrolle zu. Er findet, dafs ein völlig staubfreies Luftbläschen kein Sieden hervorruft.

Die Siedetemperatur hängt also von dem Gefäfse und von der Anwesenheit von Luft in der Flüssigkeit ab. Die Beobachtungen von Rudberg und Marcet haben jedoch gezeigt, dafs die Temperatur der Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit von den genannten Umständen unabhängig ist; sie wird völlig durch die Art der Flüssigkeit und durch den äufseren Druck bestimmt.

Flüssigkeiten können überhitzt werden, wenn sie sich in einer anderen Flüssigkeit von gleicher Dichte befinden. Dufour fand, dafs Wassertropfen, die in einem Gemisch von Lein- und Nelkenöl schweben, bis 178° erhitzt werden können, ohne dafs sie sich in Dampf verwandeln.

Bisher ist es nicht gelungen, eine einfache Abhängigkeit zwischen dem Siedepunkte einer Substanz und ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur zu entdecken. Doch hat man einige Regelmäfsigkeiten beim Vergleich der Siedepunkte verschiedener Substanzen gefunden. Eine Übersicht dieser Regelmäfsigkeiten ist in der Dissertation von Marckwald (1888), im „Lehrbuch der allgemeinen Chemie“ von Ostwald (2. Aufl., Tl. I), im Handwörterbuch von Fehling (Siedepunkt, 1893), am ausführlichsten in Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie I, 3, S. 535 bis 564. 3. Aufl., Braunschweig 1898 (bearbeitet von Marckwald) enthalten. Wir wollen hier einige dieser Regelmäfsigkeiten anführen. Den wichtigsten Hinweis gaben Ramsay und Young, nämlich, dafs das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen T_1 und T_2 bei verschiedenen Drucken p_1 und p_2 für chemisch verwandte Substanzen die gleiche Zahl ergibt. Hieraus folgt, dafs, wenn ΔT die Änderung der absoluten Siedetemperatur T ist, welche durch Änderung des Druckes um 1 mm in der Nähe des Normaldruckes von 760 mm hervorgerufen wird, die Gröfse $\alpha = \frac{\Delta T}{T}$ für verwandte Substanzen die gleiche ist. Hierauf gründet sich die Craftsche Regel zur Reduktion des bei dem barometrischen Drucke H beobachteten Siedepunktes auf den Normaldruck. Ist der Siedepunkt T' beobachtet worden, so ist der gesuchte Normalwert

$$T = T' + \alpha(760 - H) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Die Gröfse α ist für viele Substanzen bestimmt worden; wir geben hier einige Beispiele:

Substanz	α	Substanz	α
Wasser	0,000 100	Benzol	0,000 122
Äthylalkohol	0,000 096	Terpentinöl	0,000 131
Amylalkohol	0,000 101	Naphthalin	0,000 121
Phenol	0,000 109	Bromnaphthalin	0,000 129
Anilin	0,000 113	Anthracen	0,000 110
Aceton	0,000 117	Anthrachinon	0,000 115
Schwefelkohlenstoff . . .	0,000 129	Quecksilber	0,000 122

Um für eine andere Substanz T nach der Formel (4) zu bestimmen, ist für α ein Wert zu nehmen, welcher einer Substanz entspricht, die mit der untersuchten Substanz chemisch verwandt ist.

Ewett (1902) hat gezeigt, dafs die Regel von Ramsay und Young aus der für viele Substanzen angenähert gültigen Formel von Rankine

$$lg\, p = a - \frac{b}{t}$$

folgt. In dieser Formel sind p der Druck, t die Siedetemperatur, a und b Konstante.

Vergleicht man die Siedepunkte total verschiedener Stoffe bei verschiedenen Drucken, so zeigt es sich, dafs die Differenz der Siedetemperaturen zuweilen sogar ihr Zeichen wechselt. Van't Hoff führt folgendes Beispiel an:

	Siedepunkt bei 222 mm	Siedepunkt bei 2256 mm
Benzol	45°	120°
Äthylalkohol	50	106

Wir führen nun einige von den bisher entdeckten Gesetzmäfsigkeiten an. Es haben sich mit dieser Frage Kopp, Wanklyn, Schorlemmer, Linnemann, Zincke und Franchimont, Winkelmann, Longinescu und viele andere beschäftigt.

Kopp hat zuerst gezeigt, dafs in den homologen Reihen normaler Alkohole, Säuren, Ester, Ketone und Nitrile sich eine ziemlich regelmäfsige Steigerung des Siedepunktes um 19 bis 21°, bei jeder Ersetzung eines Atoms H durch die Gruppe CH_3 bemerkbar macht. Für Aldehyde beträgt die Zunahme 26 bis 27°. Die Substitution eines Atoms H durch die Gruppe OH ruft eine Erhöhung der Siedetemperatur öfters um nahezu 100° hervor. Die Einführung des ersten Atoms Cl in die Methylgruppe bewirkt eine Erhöhung des Siedepunktes um ungefähr

60°. Die Substitution eines Atoms Cl durch ein Atom Br oder J ruft eine Siedepunktserhöhung ungefähr um 24° und 50° hervor.

Die Substitution von H durch Fl scheint keinen Einfluſs auf den Siedepunkt zu haben.

Beketow und Berthelot haben die Regel aufgestellt, daſs wenn zwei Verbindungen sich unter Wasserabspaltung vereinigen, der Siedepunkt der entstehenden Verbindung gleich ist der Summe der Siedepunkte der Komponenten, vermindert um etwa 120°. Besonders gilt diese Regel bei der Bildung von Estern.

Longinescu (1901) hat für zwei beliebige Stoffe folgende Formel aufgestellt:

$$\frac{T}{T'} = \frac{MN}{M'N'} \sqrt{\frac{n}{n'}}.$$

Hier sind T und T' die absoluten Siedetemperaturen, M und M' die Molekulargewichte, N und N' die in der Volumeneinheit enthaltene Anzahl von Molekülen, n und n' die Anzahl der Atome in einem Molekül.

Als empirische Regel läſst sich sagen, daſs Verbindungen, welche unter groſser Wärmeentwickelung entstehen, relativ hohe Siedepunkte besitzen.

Die Frage hinsichtlich des Molekularvolumens v der Flüssigkeiten bei den Siedetemperaturen ist von Kopp untersucht worden; auf die von ihm gegebene Regel haben wir bereits in Bd. I hingewiesen. Aus dieser Regel, welche besagt, daſs v eine additive Eigenschaft ist und nach der bekannten Zusammensetzung der Substanz berechnet werden kann, folgt, daſs die Isomeren bei den Siedetemperaturen die gleichen Molekularvolumina v haben müssen. Letzteres ist indes, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, immer der Fall:

	Siedepunkt	Molekular-volumen v
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	118,0°	63,8
Ameisensaures Äthyl, $C_2H_4O_2$	32,5	62,7
Buttersäure, $C_4H_8O_2$	162,5	108,2
Essigsaures Äthyl, $C_4H_8O_2$	77,5	106,2
Butylalkohol, $C_4H_{10}O$	117,0	101,9
Methylpropyläther, $C_4H_{10}O$	38,9	105,1

Die Molekularvolumina v normaler Alkohole wachsen ungefähr um 21, die der normalen Fettsäuren ungefähr um 22 bei der jedesmaligen Substitution eines Atoms H durch die Gruppe CH_3.

Weitere Untersuchungen über die Molekularvolumina beim Siedepunkte rühren von Buff, Thorpe, Lossen, Horstmann, Schiff, Zander und Schröder her.

Die interessanten Resultate, die man erhält, wenn man statt der gewöhnlichen Temperaturen die reduzierten (S. 10) einführt, werden wir später kennen lernen. Das Sieden von Lösungen werden wir im letzten Kapitel dieses Bandes eingehend besprechen.

§ 3. Sphäroidaler Zustand. Läfst man einige Tropfen Flüssigkeit auf die horizontale Oberfläche eines festen Körpers fallen, welcher bis zu einer Temperatur erhitzt ist, die den Siedepunkt der Flüssigkeit bedeutend übersteigt, so nimmt letztere, ohne zu sieden, eine seitlich gerundete Form an, bei geringen Quantitäten aber die Form einer abgeplatteten Kugel, eines Sphäroids. In diesem Falle sagt man, die Flüssigkeit befinde sich im sphäroidalen Zustande. Es erweist sich hierbei, dafs die Flüssigkeit (Wasser, Quecksilber, Äther u. s. w.) ziemlich langsam verdampft. Sobald der feste Körper sich abkühlt und eine gewisse, den Siedepunkt der Flüssigkeit jedoch noch beträchtlich übertreffende Temperatur erreicht, beginnt die Flüssigkeit explosionsartig zu sieden, wobei ein Teil derselben nach allen Seiten spritzt. Diese Erscheinung ist eine längst bekannte; Eller erwähnt dieselbe schon im Jahre 1746. Sie wurde zum erstenmal genauer von Leidenfrost (1756) untersucht, nach dem sie auch bisweilen benannt wird. Diese Erscheinung ist ferner von Rumford, Doebereiner, Pouillet, Perkins, Munke, Buff, Baudrimont, Person, Armstrong, Boutigny, Marignac, de Luca, Berger, Colley, Poggendorff, Tyndall, Sudre u. a. untersucht worden. Die umständlichste Untersuchung, welche viele strittige Fragen entschied, stammt von Hesehus (1876). In letzter Zeit haben sich mit dieser Erscheinung besonders Kristensen (1889), Grossart (1895) und Stark (1898) beschäftigt.

Es handelt sich bei diesen Untersuchungen um die Temperatur der in sphäroidalem Zustande befindlichen Flüssigkeit, ferner um die Frage, ob die Flüssigkeit mit der erhitzten Oberfläche in Berührung tritt und allgemein um die Ursachen der ganzen Erscheinung selbst. Oben erwähnte Forscher haben in Bezug auf diese Fragen die verschiedensten Ansichten geäufsert. So z. B. fanden einige, dafs die Temperatur eines Wassertropfens in sphäroidalem Zustande nahezu 100° betrage, während andere (Baudrimont, de Luca) behaupteten, dafs sie weniger als 50° betrage, ja sogar bis zu 36° herabginge.

Zur Entscheidung der Streitfrage, ob der sphäroidale Tropfen die Oberfläche des festen Körpers berührt, kann der elektrische Strom dienen, wenn man die eine Elektrode mit einem erhitzten metallischen Körper verbindet, die andere aber in die Flüssigkeit taucht. Buff (1832) war der Meinung, dafs zwischen den Tropfen und der erhitzten Oberfläche eine Berührung mit Unterbrechungen stattfindet, dafs der

Tropfen sich bald hebt, bald senkt. Doebereiner behauptete dagegen, dafs gar keine Berührung stattfinde.

Perkins (1828) war der Ansicht, dafs die Ursache dieser Erscheinung in der abstofsenden Kraft des Wärmestoffs zu suchen sei. Buff war der erste, der darauf hinwies, dafs die Flüssigkeit die heifse Oberfläche nicht benetzt und daher in ähnlicher Weise, wie dies mit Quecksilberkugeln auf Glas, Marmor u. s. w. der Fall ist, eine sphäroidale Form annimmt. Der Tropfen wird durch die Spannkraft der sich unter ihm bildenden Dampfschicht gehalten; infolge seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit schützt dieser Dampf die Flüssigkeit vor der direkten Einwirkung der Wärme. Dieser Dampf entweicht seitlich nach aufsen, wodurch sich am Rande des Tropfens gewissermafsen Einbuchtungen bilden und der ganze Tropfen oft die Form eines Sternes annimmt.

Die Versuche von Hesehus zeigten, dafs, wenn ein Sphäroid auf der glatten Oberfläche eines festen Körpers ruhig liegt, selbst bei grofser elektromotorischer Kraft kein elektrischer Strom zwischen dem Tropfen und diesem Körper übergeht. Ist die Oberfläche uneben und wird das Sphäroid starken Schwankungen ausgesetzt, so wird bei nicht sehr hohen Temperaturen der Durchgang des Stromes beobachtet. Hieraus folgt, dafs das Sphäroid die heifse Oberfläche überhaupt nicht berührt, und, falls etwa Berührungen stattfinden, diese zufälligen Charakters sind. Ferner fand Hesehus, dafs der Zwischenraum zwischen dem Sphäroid und der heifsen Oberfläche mit der Temperatur des festen Körpers gröfser wird. Die Flüssigkeit wird ohne Zweifel durch den Dampf getragen; ihre Temperatur, die sich in recht weiten Grenzen ändern kann, weicht im allgemeinen von der Siedetemperatur der Flüssigkeit nicht sehr ab.

Kristensen untersuchte den Übergang der Wärme von einer erwärmten Oberfläche auf die Flüssigkeit und wies darauf hin, dafs dieser Übergang nicht allein durch Strahlung stattfindet, sondern dafs auch die Wärmeleitfähigkeit der Dampfschicht eine wesentliche Rolle spielt.

Gossart hat unter anderem auf die wichtige Rolle des Zustandes der erwärmten Oberfläche hingewiesen. Wenn diese Oberfläche vollkommen glatt ist, so hört der sphäroidale Zustand selbst dann nicht auf, wenn die Temperatur der Oberfläche unter den Siedepunkt der Flüssigkeit sinkt.

Stark (1898) hat durch Einführung eines Telephons in einen Stromkreis, welcher durch einen im sphäroidalen Zustande befindlichen Tropfen unterbrochen war, gezeigt, dafs der Tropfen schnelle oscillierende Bewegungen in vertikaler Richtung ausführt. Ferner hat er darauf hingewiesen, dafs die Oberflächenspannung wegen der höheren Temperatur an der unteren Oberfläche des Tropfens kleiner ist,

als an der oberen. Infolgedessen strömt die Flüssigkeit auf der unteren Fläche radial auseinander, an den Seiten des Tropfens in die Höhe und auf der oberen Fläche radial gegen das Zentrum hin und in den Tropfen hinein. Es entsteht auf diese Weise eine auch direkt zu beobachtende Wirbelbewegung.

Äther tritt in den sphäroidalen Zustand auf der Oberfläche heifsen Wassers. Boutigny brachte flüssige SO_2, welche bei -10^0 siedet, in einen glühenden Platintiegel; einige in die Flüssigkeit gebrachte Wassertropfen gefroren sofort. Faraday ersetzte flüssige SO_2 durch feste CO_2 und das Wasser — durch Quecksilber; auf diese Weise gelang es ihm, Quecksilber in einem glühenden Platintiegel zum Erstarren zu bringen.

Durch den sphäroidalen Zustand lassen sich verschiedene Experimente und Erscheinungen erklären. Es bildet eine der wahrscheinlichsten Ursachen von Dampfkesselexplosionen. Hierher gehört auch die bekannte Thatsache, dafs man ohne Schaden die Hand, wenn sie ein wenig beschwitzt oder mit Äther benetzt ist, in geschmolzenes Blei oder sogar in geschmolzene Bronze tauchen kann.

§ 4. Latente Verdampfungs- und Siedewärme. Bei der Betrachtung der Wärmeerscheinungen, von denen der Übergang eines Körpers aus dem flüssigen Zustande in den gasförmigen, und umgekehrt, begleitet wird, sind verschiedene Gröfsen zu unterscheiden, auf welche wir vor allem hinweisen wollen. Mit latenter Verdampfungswärme ϱ (ohne weitere Zusätze) bezeichnen wir die Wärmemenge, welche von einer Gewichtseinheit Flüssigkeit bei ihrem Übergange in gesättigten Dampf absorbiert wird. Bisweilen wird von latenter Siedewärme gesprochen; da indes das Sieden in Abhängigkeit vom äufseren Druck bei jeglicher Temperatur bewirkt werden kann, so ist es klar, dafs diese Gröfse mit ϱ identisch ist. Wenn ein Gramm-Molekül, d. h. m Gramm, wo m das Molekulargewicht der Substanz ist, verdampft, so wird die molekulare latente Verdampfungswärme $= m\varrho$ absorbiert, wobei ϱ auf ein Gramm bezogen wird. Die Gröfse ϱ zerfällt in zwei Teile ϱ_e und ϱ_i; der erstere wird zur äufseren Arbeit der Ausdehnung der Substanz von dem specifischen Volumen s der Flüssigkeit zu dem specifischen Volumen σ des Dampfes verbraucht; der zweite Teil entfällt auf die innere Arbeit der Trennung der Moleküle oder, wenn man sich der Bezeichnung von Clausius bedient, auf die Disgregation (S. 528) der Substanz. Die Gröfse ϱ_e kann mit äufserer, die Gröfse ϱ_i mit innerer latenter Verdampfungswärme bezeichnet werden; letztere wird auch wahre latente Verdampfungswärme genannt. Die Produkte $m\varrho_e$ und $m\varrho_i$ stellen die nämlichen, jedoch auf die Moleküle bezogenen Gröfsen dar.

Als totale Verdampfungswärme λ wird diejenige Wärmemenge bezeichnet, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Flüssigkeit von 0° bis zu einer bestimmten Temperatur t zu erwärmen, und bei dieser Temperatur in gesättigten Dampf zu verwandeln. Bezeichnet man mit q die zur Erwärmung der Flüssigkeit verbrauchte Wärmemenge, so ist

$$\lambda = q + \varrho = q + \varrho_i + \varrho_e \quad \ldots \ldots \quad (5)$$

Ist C die Wärmekapazität der Flüssigkeit bei konstantem Druck, so ist

$$q = \int_0^t C\,dt \quad \ldots \ldots \ldots \quad (6)$$

Die elementare äufsere Arbeit der Ausdehnung ist gleich $p\,dv$ wo p den Druck, dv die Volumenzunahme bedeutet. Daher ist die gesamte Arbeit bei der unter konstantem Druck p erfolgenden Verdampfung gleich $p(\sigma - s)$; hieraus folgt, dafs

$$\varrho_e = Ap(\sigma - s) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (7)$$

ist, wo A das thermische Äquivalent der Arbeit bedeutet. Das Volumen s der Flüssigkeit ist im Vergleich zu dem Volumen σ des Dampfes stets sehr gering, weshalb man die Formel auch in folgender Form schreiben kann

$$\varrho_e = Ap\sigma \quad \ldots \ldots \ldots \quad (8)$$

Setzt man (6) und (7) in (5) ein, so erhält man

$$\lambda = \int_0^t C\,dt + \varrho_i + Ap(\sigma - s) \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

Die Summe $q + \varrho_i$ wird bisweilen als Wärme des gesättigten Dampfes bezeichnet; sie bestimmt den Überschufs der Energie des Dampfes über die Energie, welche die Flüssigkeit bei 0° besafs.

Die Gröfsen ϱ, ϱ_e, ϱ_i, λ und σ sind Funktionen derjenigen Temperatur t, auf welche sie bezogen werden; C ist eine Funktion der von 0° bis t sich ändernden Temperatur; die Gröfse s, in jedem Falle aber ihre Abhängigkeit von t, kann, wie gesagt, vernachlässigt werden.

Dieterici (1901) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, dafs die zur äufseren Arbeit verbrauchte Wärmemenge bei niedrigen Temperaturen sehr gering ist, da σ zwar grofs, aber dafür p sehr klein ist. Mit wachsender Temperatur wächst p zuerst, wie wir es auch an dem Beispiel von ϱ_e für Wasser weiter unten sehen werden. Bei der kritischen Temperatur ist aber $\sigma = s$ und daher $\varrho_e = 0$. Die Gröfse ϱ_e mufs daher für eine bestimmte Temperatur einen Maximalwert erreichen. Stefan Meyer und Ritter haben gezeigt, dafs die absolute Temperatur, zu welcher dieser Maximalwert gehört, gleich 0,7 der absoluten kritischen Temperatur ist.

Für die innere Verdampfungswärme ϱ_i hat Bakker (1888 und 1902) die Formel

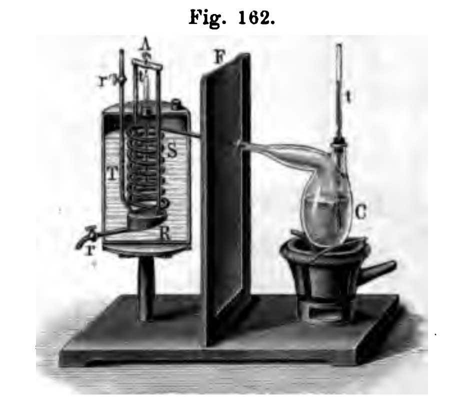
$$\varrho_i = a\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma}\right) = a\,(d_2 - d_1)$$

aufgestellt. Hier ist a für eine gegebene Substanz eine Konstante, d. h. von der Temperatur unabhängig, d_2 und d_1 die Dichte von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf. Es soll also ϱ_i sich proportional der Differenz der beiden Dichten d_2 und d_1 ändern.

Wir gehen nun zur Besprechung der Bestimmungsmethoden der latenten Verdampfungswärme, sowie der Resultate dieser Bestimmungen über. Der erste Bestimmungsversuch der Gröfse ϱ für Wasser ist von Black gemacht worden; er fand $\varrho = 445$. Später erhielt Irvine die Zahl 430, indem er die Dämpfe siedenden Wassers im Kalorimeter erkalten liefs.

Es giebt zwei Hauptbestimmungsmethoden für die Gröfse ϱ. Erstens kann man Dämpfe einer siedenden Flüssigkeit in das Kalorimeter einführen, wobei man sie in einem Schlangenrohr sich abkühlen läfst. Wägt man die entstandene Flüssigkeit, bestimmt die vom Kalorimeter erhaltene Wärmemenge und führt die erforderliche Korrektion für die Strahlung ein, so findet man die gesuchte Gröfse ϱ. Zweitens kann man in das Kalorimeter selbst eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit einführen und die Abkühlung des Kalorimeters, welche durch die Verdampfung der Flüssigkeit bewirkt wird, messen. Eine weitere Methode ist von Brown und Smith (1903) vorgeschlagen worden.

Fig. 162.



Die erste Methode wird durch den in Fig. 162 abgebildeten Apparat schematisch illustriert. Die Dämpfe der in der Retorte C siedenden Flüssigkeit gehen durch das vom Wasser des Kalorimeters umgebene Schlangenrohr S und sammeln sich nach erfolgter Kondensation im Reservoir R; die entstandene Flüssigkeit wird durch den Hahn r abgelassen und gewogen. Die Röhre T verbindet die Retorte und das Schlangenrohr mit der äufseren Luft, so dafs sich die Dämpfe unter atmosphärischem Druck bilden und kondensieren; t und t' sind die Thermometer, A das Rührwerk, F eine Scheidewand, welche das Kalorimeter vor dem Ofen schützt. Es sei P das Gewicht der ent-

standenen Flüssigkeit, t ihre Siedetemperatur, t_1 die Anfangs-, t_2 die Endtemperatur des Kalorimeters, C die Wärmekapazität sämtlicher Teile des Kalorimeters mitsamt dem Wasser, c die Wärmekapazität der zu untersuchenden Flüssigkeit.

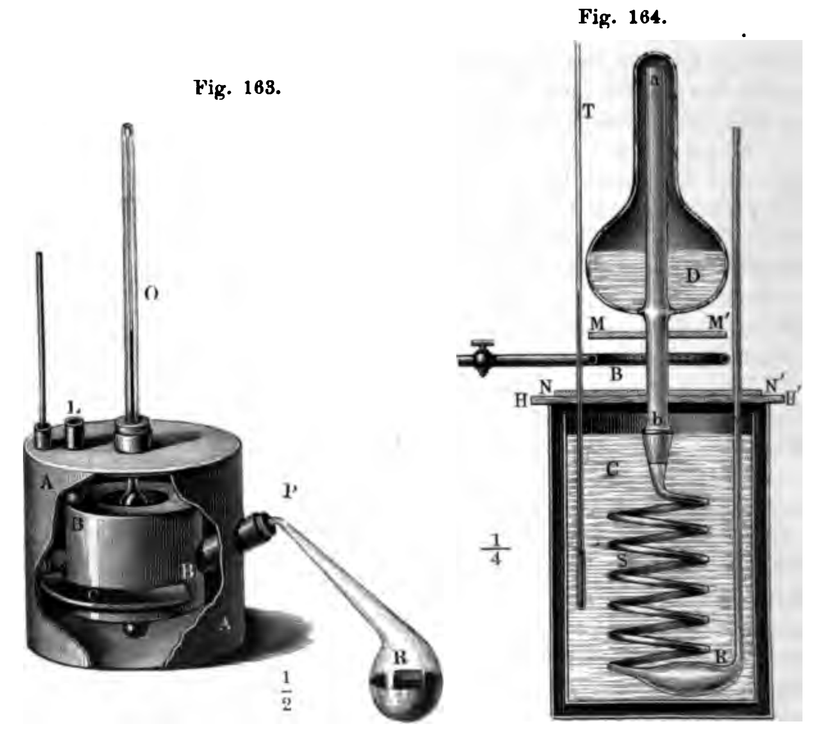
Es ergiebt sich dann ϱ aus der Gleichung

$$P\varrho + Pc(t - t_2) = C(t_2 - t_1) + R \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

wo R die vom Kalorimeter infolge der Strahlung während des Versuches abgegebene Wärmemenge bedeutet. Ist die Wärmekapazität c unbekannt, so mufs ein zweiter Versuch mit einer anderen Menge P vorgenommen werden. Aus den beiden Gleichungen lassen sich dann c

Fig. 164.

Fig. 163.



und ϱ bestimmen. Mögliche Fehlerquellen bilden der Wärmeübergang vom Herde auf das Kalorimeter durch die Dampfröhre und der Übergang der durch die Dämpfe fortgeführten Flüssigkeitsteilchen aus C in das Kalorimeter. Ferner kann sich ein Teil der Dämpfe kondensieren. ohne in das Kalorimeter zu gelangen; es ist erforderlich, dafs die hierbei entstehende Flüssigkeit wieder in das Gefäfs, in dem das Sieden vor sich geht, zurückfliefst. Diesem Umstande wandte **Brix** besondere Aufmerksamkeit zu; sein Apparat ist in Fig. 163 abgebildet. Im Inneren des mit Wasser gefüllten Kalorimeters befindet sich ein ringförmige

Gefäfs BB, in dem sich die Dämpfe kondensieren; dieses steht durch die Röhre L mit der äufseren Luft in Verbindung; AC ist die Rührvorrichtung, O das Thermometer. Das Gewicht P wurde aus der Gewichtsabnahme der Retorte R bestimmt, die Temperatur t war schon vorher für den gegebenen Druck bestimmt worden. Das Knie P zwang die aufserhalb des Kalorimeters entstandene Flüssigkeit in die Retorte R zurückzufliefsen.

Ein sehr bequemer Apparat (Fig. 164) ist von Berthelot konstruiert worden. Die Flüssigkeit D wird durch einen ringförmigen Gasbrenner B, der sich unter dem Metallnetz MM' befindet, erwärmt. Als Schutzvorrichtung für das Kalorimeter dienen der mit Karton NN' gedeckte Holzdeckel HH' und ein Metallnetz. Die Dämpfe gehen durch ab in das Schlangenrohr SR und sammeln sich in dem durch eine Röhre mit der äufseren Luft in Verbindung stehenden Reservoir R.

Kahlenberg (1901) hat den Apparat von Berthelot wesentlich verbessert, indem er den Ringbrenner B, welcher eine Überhitzung der Dämpfe hervorruft, durch eine in die Flüssigkeit D eingeführte Platinspirale ersetzte, welche durch einen elektrischen Strom so stark erwärmt wird, dafs die Flüssigkeit siedet.

Bestimmungen der Gröfse ϱ für Wasser und andere Flüssigkeiten sind vor den klassischen Versuchen von Regnault (1845), von Watt, Clément und Desormes, Rumford, Ure, Southern und Crighton, Despretz, Brix, Andrews u. a. ausgeführt worden.

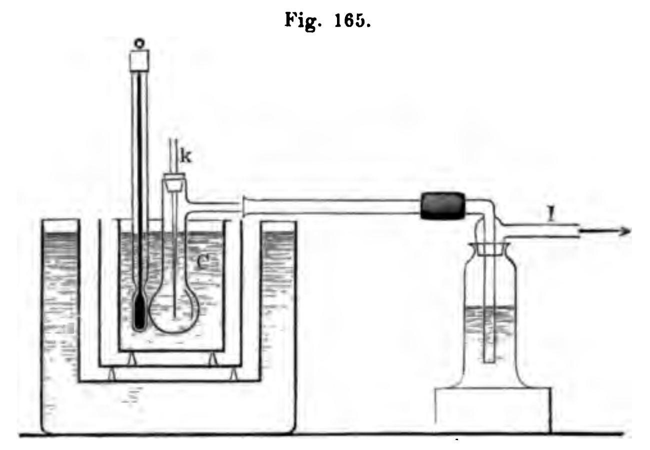
Watt folgerte aus seinen Beobachtungen, dafs für Wasser die Gröfse

$$\lambda = q + \varrho = \int_0^t C\,dt + \varrho = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

sei, d. h., dafs die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um Wasser bei 0^0 in gesättigten Dampf bei t^0 zu verwandeln, von der Temperatur t unabhängig sei. Da für Wasser $C = 1$ gesetzt werden kann, so würden wir $\varrho + t = Const$ erhalten, d. h., dafs die latente Verdampfungswärme des Wassers bei einer Temperaturerhöhung um 1^0 um eine Einheit abnehmen mufs. Dies ist das sogenannte Wattsche Gesetz, welches indes unrichtig ist. Auch das Gesetz von Southern und Crighton, nach welchem für Wasser $\varrho = Const$, und zwar bei allen Temperaturen $\varrho = 523$ ist, ist ebenfalls nicht richtig. Was die von den oben erwähnten Forschern gefundenen Zahlen betrifft, so beschränken wir uns hier auf die Anführung derjenigen für Wasser: Rumford fand 570, Watt 533, Ure 593,4, Brix 540, Clement und Desormes 550, Despretz 540, Andrews 535,9. Interessant ist es, dafs Berthelot mit seinem einfachen Apparate die Zahl 536.2 erhielt, welche der von Regnault gegebenen Zahl 536,7 sehr nahe kommt.

Zur Bestimmung der Gröfse ϱ nach der zweiten Methode (S. 459) kann man den in Fig. 165 abgebildeten Apparat benutzen. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem kleinen Kolben innerhalb des Wassers des Kalorimeters, die Flüssigkeit steht durch die

Fig. 165.



Röhre l mit einer Luftpumpe in Verbindung; die Röhre k ist am Ende zu einer Kapillaren ausgezogen. Ein Thermometer dient dazu, die Abkühlung des Kalorimeters zu bestimmen. Hierher gehört auch die Wirtzsche Methode (s. unten), nach welcher die zu untersuchende Flüssigkeit sich im Inneren eines Dampfkalorimeters (S. 209) befindet.

J. C. Brown und A. C. Smith haben gleichzeitig (1903) eine neue Methode vorgeschlagen, bei welcher die Benutzung eines Kalorimeters ganz wegfällt. Die Flüssigkeit wird durch einen elektrisch gewärmten Platindraht zuerst bis zum Sieden erwärmt. Dann wird das Sieden einige Zeit unterhalten. Die verdampfte Flüssigkeitsmenge wird durch Wägen bestimmt: die hierbei verbrauchte Wärmemenge wird nach der Formel (5), S. 260

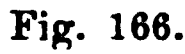
$$q = 0{,}24\, i e t \text{ kl. Kal.}$$

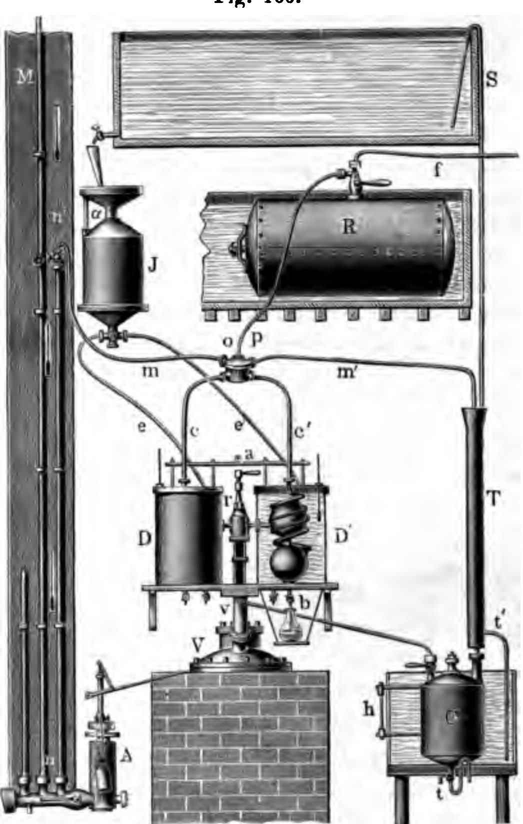
berechnet. Hier sind t die Zeit in Sekunden, i die Stromstärke in Ampère, e die auf den Leiter (Platindraht) einwirkende elektromotorische Kraft in Volt.

Wir gehen nun zu den berühmten Versuchen von Regnault über, welcher die ersten exakten Bestimmungen der Abhängigkeit der latenten Verdampfungswärme von der Temperatur t ausführte. Der von Regnault benutzte Apparat ist in Fig. 166 abgebildet.

Aus dem in einen Ofen eingelassenen Kessel V gehen die Dämpfe siedenden Wassers durch eine Röhre in den Dampfregulator r, dessen Konstruktion weiter unten besprochen werden wird, und aus diesem,

je nach Wunsch des Beobachters, in eines der Kalorimeter D oder D'; zur Füllung der Kalorimeter mit einer bestimmten Wassermenge dient das Gefäſs J. In dieses Gefäſs wurde Wasser bis zu einem bestimmten, auf der Glasröhre α aufgetragenen Strich eingegossen und darauf durch

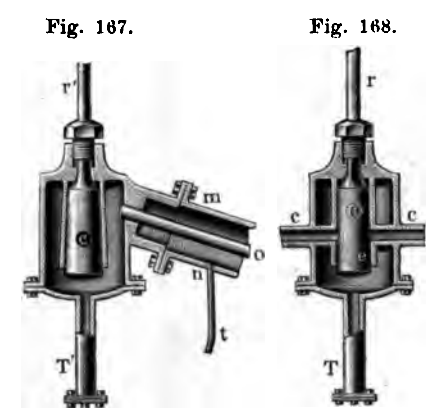

Fig. 166.



die Röhren e und e' zunächst in das eine und dann in das andere Kalorimeter hineingelassen. Im Inneren jedes Kalorimeters befanden sich zwei hohle Metallkugeln, welche durch eine kurze vertikale Röhre miteinander verbunden waren. Der Dampf tritt in eine der oberen Kugeln ein; die unteren Kugeln sind durch Schlangenrohre mit den Röhren c und c' in Verbindung gesetzt. Auſserdem sind die unteren Kugeln unterhalb mit Röhren nebst Hahn versehen, zum Ablassen des entstandenen Wassers in das Gefäſs b, aus dessen Gewichtszunahme das Gewicht P der kondensierten Dämpfe bestimmt wurde. Die Kugeln stehen durch die Röhren c, c', p und m mit dem Quecksilbermanometer nn' und mit dem Reservoir R, welches komprimierte Luft enthält, in

Verbindung. Dieses Reservoir ist von Wasser umgeben und in f mit einer Druckpumpe in Verbindung. Die Pumpe A dient zum Einpumpen des Quecksilbers in das Manometer. Durch Änderung des Druckes p, welcher in allen Teilen des Apparates, d. h. im Kessel und in den Kalorimetern, derselbe war, liefs sich die Siedetemperatur in weiten Grenzen variieren. Es ist verständlich, dafs p gleich war der Spannkraft des gesättigten Dampfes. Die Konstruktion des Dampfregulators r ist aus den Fig. 167 und 168 ersichtlich, von denen die erste die Durchschnittsfläche senkrecht, die zweite die Durchschnittsfläche parallel zur Fläche der Fig. 166 darstellt. Der Dampf geht durch die in Fig. 166 hinter r befindliche Röhre o, welche von der ebenfalls Dampf enthaltenden Röhre mn umgeben ist, wodurch die Möglichkeit der Kondensation des Dampfes in o verringert wird. Aus dieser Röhre gelangt der Dampf in eine Kammer aus Metall (in Fig. 168 ist die Eintrittsstelle durch eine punktierte Linie angedeutet), welche einen von unten offenen Hohlkegel c enthält; letzterer ist mit einer runden Öffnung (c in Fig. 167) versehen und schliefst mit der Seitenwand fest an den ihn umgebenden Kegel an, durch welchen die Enden der beiden Röhren c, die den Dampfregulator mit den Kalorimetern verbinden, hindurchgehen. Durch Drehung des inneren Kegels vermittelst eines Griffes (Fig. 166) läfst sich der innere Hohlraum desselben mit einem der Kalorimeter verbinden oder der Zutritt des Dampfes in letztere unterbrechen. Das Wasser, welches sich vor dem Eintritt des Dampfes in das Kalorimeter bildet, fliefst in das durch die Röhre m' mit den übrigen Teilen des Systems verbundene Gefäfs C. Die breite Röhre T, durch welche ununterbrochen kaltes Wasser strömte, diente zur Abkühlung der Röhre m', in welche zu Beginn des Versuches Dämpfe aus C eindringen konnten, bevor der Dampfregulator mit einem der Kalorimeter in Verbindung gesetzt war. Die Temperatur der Dämpfe im Kessel V wurde mittels mehrerer Thermometer bestimmt; diese befanden sich in eisernen Röhren, welche in den Deckel des Kessels V eingelassen waren.

Fig. 167. Fig. 168.



Regnault bestimmte aus seinen Versuchen die totale Verdampfungswärme λ (S. 646), d. h. die Summe

$$\lambda = q + \varrho = \int_0^t C\,dt + \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

38 Bestimmungen der Gröfse λ für $t = 100^0$ ergaben im Mittel

$$\lambda_{100} = 636{,}67 \quad \ldots \ldots \quad (13)$$

wobei die extremen Werte 635,6 und 638,4 betrugen.

Regnault ersetzte die Druckpumpe, welche zur Kompression der Luft im Reservoir R (Fig. 166) diente, durch eine Saugpumpe, wodurch er den Druck bis zu 171 mm verringern konnte. Überhaupt variierte bei seinen Versuchen der Druck p von 170,91 mm bis 10 354,84 mm, die Siedetemperatur aber von $63{,}02^0$ bis $194{,}4^0$.

Die Ergebnisse der Regnaultschen Versuche mit Wasser sind in nachstehender Tabelle gegeben:

Druck p	Temperatur t^0	Gesamte Verdampfungswärme	Latente Verdampfungswärme $\varrho = \lambda - q = \lambda - t$
170,91	63,02	625,5	562,5
369,80	81,03	628,8	547,8
760,00	100,00	636,7	536,7
1448,17	119,25	642,3	523,0
2285,26	134,4	649,0	514,6
3042,51	144,3	649,7	505,4
3883,14	153,5	650,1	496,6
4643,15	160,3	653,1	492,8
6127,67	171,6	655,5	483,9
8056,49	183,5	662,6	479,2
10354,84	194,4	665,4	471,1

Die Zahlen der letzten Spalte sind unter der Voraussetzung, dafs für Wasser $C = 1$ und folglich $q = t$ ist, berechnet. Regnault hat für die Gröfse λ folgende empirische Formel gegeben

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\,t \quad \ldots \ldots \quad (14)$$

Diese ergiebt bei $t = 0^0$ und $t = 100^0$ die Zahlenwerte $\lambda_0 = 606{,}5$ und $\lambda_{100} = 637{,}0$. Sie bezeugt die Unrichtigkeit des Gesetzes von Watt (S. 649), welcher annahm, dafs für Wasser $\lambda = Const$, d. h., dafs λ von t unabhängig sei. Setzen wir $C = 1$ und folglich $q = t$, so ergiebt sich für die latente Verdampfungswärme des Wassers $\varrho = \lambda - t$, d. h.

$$\varrho = 606{,}5 - 0{,}695\,t \quad \ldots \ldots \quad (15)$$

Bei $t = 0^0$ und $t = 100^0$ ist $\varrho_0 = 606{,}5$ und

$$\varrho_{100} = 537{,}0 \quad \ldots \ldots \quad (16)$$

Regnault nimmt für q den genaueren Ausdruck

$$q = t + 0{,}000\,02\,t^2 + 0{,}000\,000\,3\,t^3$$

an, welcher ergiebt

$$\varrho = 606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}000\,02\,t^2 - 0{,}000\,000\,3\,t^3 \quad . \quad (16,a)$$

Nach dieser Formel ist $\varrho_{100} = 536{,}50$, $\varrho_{150} = 500{,}788$ und $\varrho_{200} = 464{,}300$. Je höher die Temperatur des Wassers, desto geringer ist die latente Verdampfungswärme.

Um die innere latente Wärme ϱ_i von der äufseren ϱ_e trennen zu können, mufs das specifische Volumen σ des gesättigten Dampfes bekannt sein, denn man kann $\varrho_e = A p \sigma$, s. (8), S. 646, setzen. In dem folgenden Paragraphen werden wir sehen, wie σ berechnet werden kann, im nächsten Kapitel aber werden wir die Methoden der experimentellen Bestimmungen dieser Gröfse kennen lernen.

Für Wasser ist nach Zeuner

$$\varrho_e = 31{,}10 + 0{,}096\,t - 0{,}000\,02\,t^2 + 0{,}000\,000\,3\,t^3 \quad . \quad (17)$$

Clausius wandte folgende einfachere Formeln an:

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= 607 - 0{,}708\,t \\ \varrho_e &= 31{,}6 + 0{,}083\,t \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad (18)$$

Der Ausdruck für ϱ_e bestätigt das oben (S. 646) Gesagte in Bezug auf das anfängliche Wachsen dieser Gröfse mit steigender Temperatur.

Für die innere oder wahre Verdampfungswärme ergiebt sich

$$\varrho_i = 575{,}4 - 0{,}791\,t \quad \ldots\ldots \quad (19)$$

Zeuner giebt Tabellen für eine ganze Reihe von Gröfsen, die sich auf die Verdampfung beziehen; wir entnehmen diesen Tabellen folgende Zahlenwerte für Wasser:

t	$T = t + 273$	p mm	$\frac{dp}{dt}$	λ	ϱ	ϱ_e	ϱ_i
— 20°	253°	0,927	0,0769	600,40	620,39	29,57	**590,82**
— 10	263	2,093	0,1611	603,45	613,45	30,30	**583,15**
0	273	4,600	0,329	606,50	606,50	31,07	**575,43**
25	298	25,55	1,402	614,12	589,11	33,20	**555,91**
50	323	91,98	4,580	621,75	571,66	35,54	**536,12**
75	348	288,5	12,10	629,37	554,14	37,96	**516,18**
100	373	760,0	27,19	637,00	536,50	40,20	**496,30**
125	398	1743,9	53,79	644,62	518,73	42,25	**476,48**
150	423	3581,2	96,17	652,25	500,79	44,09	**456,70**
175	448	6717,4	158,32	659,87	482,65	45,71	**436,94**
200	473	11689,0	243,44	667,50	464,30	47,13	**417,17**

Von besonderem Interesse sind die beiden letzten Spalten, aus denen ersichtlich ist, wieviel Wärme bei der Verdampfung auf die äufsere Arbeit (ϱ_e) und wieviel auf die innere (ϱ_i) verwandt wird. Die Gröfse ϱ_e wächst mit der Temperatur, während ϱ_i abnimmt, wenn t wächst. Bei einer bestimmten Temperatur ist $\varrho_i = 0$; nimmt man an, dafs Formel (19) völlig genau ist, so ist $\varrho_i = 0$ bei $t = 727{,}5^\circ$.

Die von Regnault für λ gegebene Formel (14) ist mehrfach ernster Kritik unterzogen worden. So hat Herwig nachgewiesen, dafs diese Formel für $t < 50^0$ ohne Zweifel zu geringe Werte ergiebt. Winkelmann sprach die Meinung aus, dafs die aus den Regnaultschen Versuchen resultierenden Zahlen zu der komplizierteren Formel $\lambda = A + Bt + Ct^2 + Dt^3$ führen; Wüllner benutzt eine dreigliedrige Formel und erhält die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= 589 + 0,6003\,t - 0,001\,246\,t^2 \\ \varrho &= 589 - 0,3997\,t - 0,001\,246\,t^2 \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (20)$$

Bei $t = 0^0$ ergiebt sich $\lambda_0 = \varrho_0 = 589$, während die Regnaultsche Formel 606,5 ergiebt. Die Differenz ist recht bedeutend. Dieterici versuchte die Gröfse ϱ_0 direkt zu bestimmen, wobei er unter Benutzung des Bunsenschen Eiskalorimeters das Wasser im inneren Gefäfse langsam bei einem Druck von 3 mm verdampfen liefs. Im Mittel aus vier Beobachtungsreihen erhielt Dieterici

$$\varrho_0 = 596,73.$$

Svensson erhielt nach derselben Methode $\varrho_0 = 599,92$.

Regnault fand experimentell $\varrho_{100} = 536,7$; fast dieselbe Zahl erhielt Berthelot, wie auf S. 649 erwähnt wurde. Luginin, dessen Apparat weiter unten beschrieben wird, erhielt für λ beim Siedepunkt ebenfalls einen Wert (537), welcher sich sehr wenig von dem Regnaultschen unterscheidet. Herker (1896) fand $\varrho_{100} = 540,4$, ist aber der Meinung, dafs der von Regnault bestimmte Wert mehr Zutrauen verdient.

Griffiths (1895) fand $\varrho = 572,60$ bei $40,15^0$ und $\varrho = 578,70$ bei 30^0. Durch Zusammenstellung seiner Zahlen und der Beobachtungsergebnisse von Regnault und Dieterici gelangt er zu der Formel

$$\varrho = 596,63 - 0,6010\,t \quad \ldots \ldots \quad (21)$$

Buchwaldt hat eine sehr komplizierte Formel für ϱ gegeben.

Starkweather (1899) erhält aus den Regnaultschen Beobachtungen die Formeln: oberhalb 100^0

$$\lambda = 603,2 + 0,356\,t - 0,000\,21\,t^2$$

und unterhalb 100^0

$$\lambda = 598,9 + 0,442\,t - 0,000\,64\,t^2$$

wobei die 15^0-Kalorie als Einheit angenommen ist.

Ames (1900) hat eine Übersicht aller Bestimmungen von ϱ für Wasser zusammengestellt und die Resultate auf die mittlere Kalorie (zwischen 0^0 und 100^0) umgerechnet. Er findet als sicherste Werte:

Beobachter	Temperatur	ϱ
Dieterici	0°	602,7
Griffiths	30	579,25
„	40,15	573,15
Regnault	99,88	536,67

Die latente Verdampfungswärme anderer Flüssigkeiten ist von vielen Forschern bestimmt worden.

Regnault benutzte bei diesen Bestimmungen verschiedene Methoden. Um ϱ bei der Siedetemperatur unter normalem barometrischem Druck zu finden, verwandte er einen verhältnismäfsig einfachen Apparat, welcher an den Brixschen (S. 648) erinnert. Wirtz befestigte ein kleines Gefäfs, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, an einem in die Kammer eines Dampfkalorimeters (S. 209) gesenkten Draht und verglich die Mengen des kondensierten Wassers, wenn das Gefäfs mit dieser Flüssigkeit gefüllt und wenn es leer war. Die Differenz ergab die Menge der latenten Wärme des Wasserdampfes, welche zur Verdampfung der Flüssigkeit verbraucht worden war. Schiff bestimmte die Gröfse ϱ für viele organische Flüssigkeiten nach der Brixschen Methode. Chappuis und Mathias haben ϱ für verflüssigte Gase gemessen; auf ihre Arbeiten werden wir noch zurückkommen.

Person bestimmte ϱ für Schwefel und Quecksilber. Für Schwefel erhielt er $\varrho = 362$ ($t = 589^0$), für Quecksilber $\varrho = 62$ ($t = 623^0$). Andrews fand nach der Brixschen Methode für Brom $\varrho = 45{,}6$ ($t = 331^0$). Berthelot hat ebenfalls die Gröfse ϱ für verschiedene Substanzen (Salpetersäure, Essigsäure u. a.) bestimmt, wobei er seinen Apparat (S. 648, Fig. 164) benutzte.

Ramsay hat eine bemerkenswerte Vergleichsmethode von ϱ für verschiedene Flüssigkeiten bei ihren Siedetemperaturen in Vorschlag gebracht; er läfst einen und denselben elektrischen Strom durch Platindrähte gehen, welche sich in verschiedenen hierbei zum Sieden gebrachten Flüssigkeiten befinden. Aus dem Gewichtsverlust der Gefäfse wird die Menge der verdampften Flüssigkeit bestimmt, die absorbierte Wärme aber ist leicht zu berechnen, wenn die Stärke des Stromes und die Widerstände der Drähte bekannt sind. Um von relativen zu absoluten Werten überzugehen, benutzten Ramsay und Mifs Marshall den Wert von ϱ für Benzol, welcher auf ihren Wunsch von Griffiths bestimmt worden war; letzterer fand, dafs man zwischen 20° und 50° $\varrho = 107{,}05 - 0{,}158\,t$ (in Kalorien, bezogen auf 15°) setzen kann. Für den Siedepunkt (80,2°) ergiebt sich $\varrho = 94{,}37$.

Svensson benutzte das Bunsensche Eiskalorimeter zur Bestimmung des Wertes von ϱ für verschiedene Flüssigkeiten bei 0°.

Wir kehren nun zu den Untersuchungen von **Regnault** zurück; zur Feststellung der Abhängigkeit der latenten Verdampfungswärme ϱ verschiedener Flüssigkeiten von der Temperatur benutzte er einen ähnlichen Apparat wie der in Fig. 162 abgebildete, und zwar in denjenigen Fällen, wo die Siedetemperatur hoch war oder ϱ für höhere Drucke als der atmosphärische bestimmt wurde. Für niedrige Drucke, sowie auch für Flüssigkeiten, welche bei verhältnismäfsig niedriger Temperatur sieden, wandte **Regnault** die zweite von den beiden auf S. 647 angeführten Methoden an. Sein Apparat ist in Fig. 169 und 170 dargestellt. In der ersten Abbildung haben wir das Kalorimeter, in dessen Innerem sich das Gefäfs A mit der verdampfenden Flüssigkeit befindet.

Fig. 169.



Fig. 170.



Die Röhre mn, die während des Versuches mit einem Pfropfen verschlossen wird, dient zum Eingiefsen der Flüssigkeit. Die flachen Gefäfse B, C und D enthalten spiralförmige Röhren, welche untereinander und mit dem Gefäfse A mittels der kurzen Röhren a, b und c verbunden sind; die Röhre de steht mit den übrigen Teilen des Apparates in Verbindung. T ist das Thermometer, $FHJL$ die Rührvorrichtung. Die Röhre de ist mit dem Rezipienten N (Fig. 170) verbunden, welcher sich in einer Kältemischung befindet und durch die Röhre kl mit dem grofsen Reservoir in Verbindung steht; in letzterem kann die Luft mit Hülfe einer Pumpe bis zu erforderlichem Grade verdünnt werden. Die Röhre $r'ij$ ist mit dem Manometer verbunden.

Es sei c die Wärmekapazität des Kalorimeters, t_1 und t_2 seine Anfangs- und Endtemperatur; dann ist $c(t_1 - t_2) + R$ die vom Kalorimeter abgegebene Wärmemenge, wobei R die durch Strahlung verlorene

Wärme bedeutet. Es sei ferner P das Anfangsgewicht der Flüssigkeit, P' das Gewicht der nach dem Versuche im Kalorimeter nachgebliebenen Flüssigkeit und t die Siedetemperatur derselben, bis zu welcher sich die Flüssigkeit zunächst **abkühlt**. Die gesamte während des Versuches verbrauchte Wärme beträgt also $c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t)$, wo C die mittlere Wärmekapazität der Flüssigkeit zwischen t^0 und t_1^0 ist. Auf Rechnung dieser Wärme verdampfte erstens das Flüssigkeitsquantum $P - P'$, wozu die Wärme $(P - P')\varrho$ verbraucht wurde; zweitens erwärmte sich die nachgebliebene Flüssigkeit zu Ende des Versuches bis t_2^0; hierzu ist die Wärmemenge $P'C'(t_2 - t)$ erforderlich, wo C' die mittlere Wärmekapazität zwischen t^0 und t_2^0 ist; drittens erwärmten sich die bei t^0 entstandenen Dämpfe beim Durchgang durch die Röhren im Inneren des Kalorimeters bis zur Temperatur des letzteren, welche man gleich $\frac{1}{2}(t_1 - t_2)$ annehmen kann; hierbei absorbierten sie die Wärmemenge $\gamma(P - P')\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t\right)$, wo γ die Wärmekapazität der Dämpfe ist.

Auf diese Weise ergiebt sich die Gleichung

$$c(t_1 - t_2) + R + C(P - P')(t_1 - t) = \varrho(P - P') + P'C'(t_2 - t) + \\ + \gamma(P - P')\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t\right) \quad \ldots \ldots \quad (22)$$

welche zur Bestimmung von ϱ dient; ist die ganze Flüssigkeit verdampft $(P' = 0)$, so ergiebt sich für $\lambda = \varrho + Ct$

$$\lambda = \frac{c(t_1 - t_2) + R}{P} + Ct_1 - \gamma\left(\frac{t_1 + t_2}{2} - t\right). \quad . \quad (23)$$

Regnault hat Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther, Aceton (C_3H_6O), Chloroform und Chlorkohlenstoff (CCl_4) untersucht. Er fand für λ folgende Formeln:

Schwefelkohlenstoff .	$\lambda = 90{,}0 + 0{,}146\,01\,t - 0{,}000\,412\,3\,t^2$
Äther	$\lambda = 94{,}0 + 0{,}450\,00\,t - 0{,}000\,555\,56\,t^2$
Aceton	$\lambda = 140{,}5 + 0{,}366\,44\,t - 0{,}000\,516\,t^2$
Chloroform . . .	$\lambda = 67{,}0 + 0{,}137\,5\,t$
Chlorkohlenstoff . .	$\lambda = 52{,}0 + 0{,}146\,25\,t - 0{,}000\,172\,t^2$
Benzol	$\lambda = 109{,}0 + 0{,}244\,3\,t - 0{,}000\,131\,5\,t^2$.

Nach Subtraktion von Ct, wo C die mittlere Wärmekapazität der Flüssigkeit zwischen 0^0 und t^0 bedeutet, erhielt Regnault für die latente Verdampfungswärme ϱ:

Schwefelkohlenstoff .	$\varrho = 90{,}0 - 0{,}089\,22\,t - 0{,}000\,493\,8\,t^2$
Äther	$\varrho = 94{,}0 - 0{,}079\,01\,t - 0{,}000\,851\,4\,t^2$
Aceton	$\varrho = 140{,}5 - 0{,}139\,99\,t - 0{,}000\,912\,5\,t^2$
Chloroform . . .	$\varrho = 67{,}0 - 0{,}094\,85\,t - 0{,}000\,050\,7\,t^2$
Chlorkohlenstoff . .	$\varrho = 52{,}0 - 0{,}051\,73\,t - 0{,}000\,262\,6\,t^2$
Benzol	$\varrho = 109{,}0 - 0{,}135\,50\,t - 0{,}000\,851\,5\,t^2$.

Zeuner hat für die ersten fünf Substanzen die äufsere latente Wärme ϱ_e, sowie die innere ϱ_i unter Benutzung von Formeln, die im folgenden Kapitel angegeben werden, berechnet. Wir entnehmen seinen Tabellen einige Zahlen:

	Schwefelkohlenstoff				Chloroform			
t	p	ϱ	ϱ_e	ϱ_i	p	ϱ	ϱ_e	ϱ_i
0°	127,9	90,0	7,21	82,8	59,72	67,1	4,53	62,6
50	857,1	84,3	8,24	76,1	535,1	62,1	5,38	56,7
100	3325,0	76,1	8,81	67,3	2429,0	57,0	5,98	51,0
150	9096,0	65,5	8,89	56,6	7280,0	51,7	6 51	45,2
	Äther				Aceton			
0°	184,4	94,0	7,52	86,5	63,33	140,5	8,65	132,8
50	1265,0	87,9	8,48	79,4	608,8	131,2	11,32	119,9
100	4953,0	77,6	8,93	68,7	2796,0	117,4	12,15	105,2
120	7719,0	72,3	8,66	63,6	4552,0	110,6	12,28	98,3
150	—	—	—	—	7007,0	103,0	12,30	90,6

Auch hier zeigt es sich in allen Fällen, dafs mit wachsender Temperatur zuerst ϱ_e zunimmt, ϱ_i aber abnimmt.

W. M. **Luginin** bediente sich bei den Bestimmungen von λ für verschiedene Flüssigkeiten des in Fig. 171 abgebildeten Apparates. Die Dämpfe der Flüssigkeit treten durch die Röhre BB in die Kammer AA, in welche die Röhren p und cc münden; die in den Dampfkondensator D führende Röhre cc läfst sich leicht öffnen und schliefsen, wenn man den Deckel d hebt oder senkt; hierzu dienen die Schraube mit den Griffen qq. Zu Beginn des Versuches ist die Röhre cc geschlossen, p geöffnet und die Dämpfe gelangen durch p in den Rezipienten. Sobald sämtliche Teile des Apparates eine konstante Temperatur erlangt haben, wird die Röhre p verschlossen und die Röhre cc geöffnet. Die Dämpfe strömen in die prismatische Röhre D, deren Querschnitt einen sechseckigen Stern bildet; die nicht kondensierten Dämpfe gehen durch das Schlangenrohr gg, welches das obere Ende der Röhre D mit der hohlen Kugel i verbindet; letztere steht nicht in direkter innerer Verbindung mit der Röhre D. Die Röhre KK stellt endlich die Verbindung zwischen der Kugel i und der äufseren Luft her; nn ist das Rührwerk. In das Kalorimeter ist ein Thermometer eingetaucht, welches in der Fig. 171 nicht abgebildet ist. Der ganze Apparat, mit allen seinen Teilen, ist in Fig. 172 dargestellt. Hier sind die Röhren B, A und p, die Griffe qq und das Thermometer t zu sehen. Die Rührvorrichtung wird durch einen kleinen Elektromotor

in Bewegung gesetzt. Das Kalorimeter ruht auf Ebonitfüfsen in einem Kupfergefäfse, dessen Innenfläche versilbert ist; dieses Gefäfs befindet sich im Hohlraum eines mit Wasser gefüllten Schutzgefäfses (System Berthelot). Die zu untersuchende Flüssigkeit siedet im Gefäfse *a*;

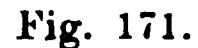
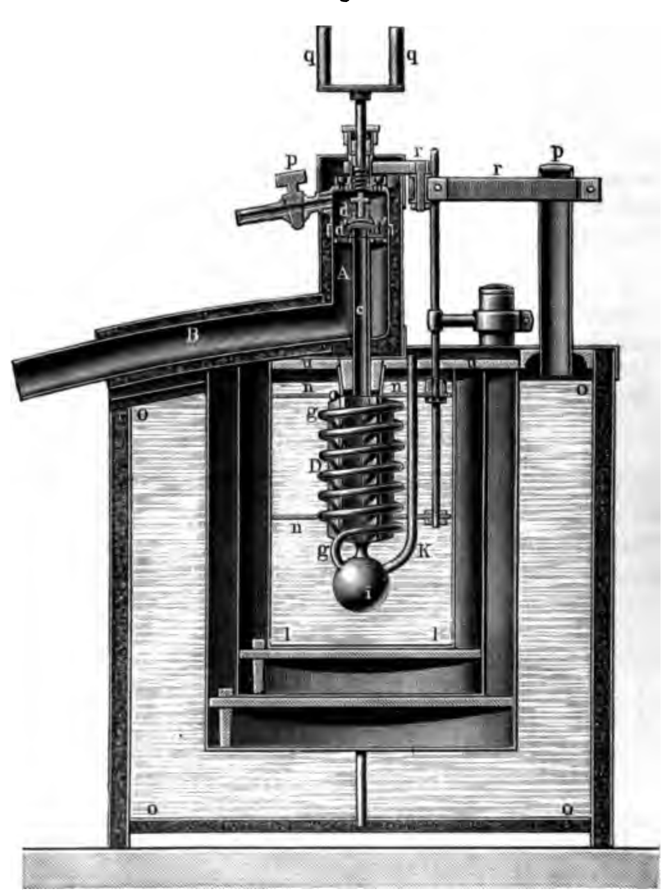


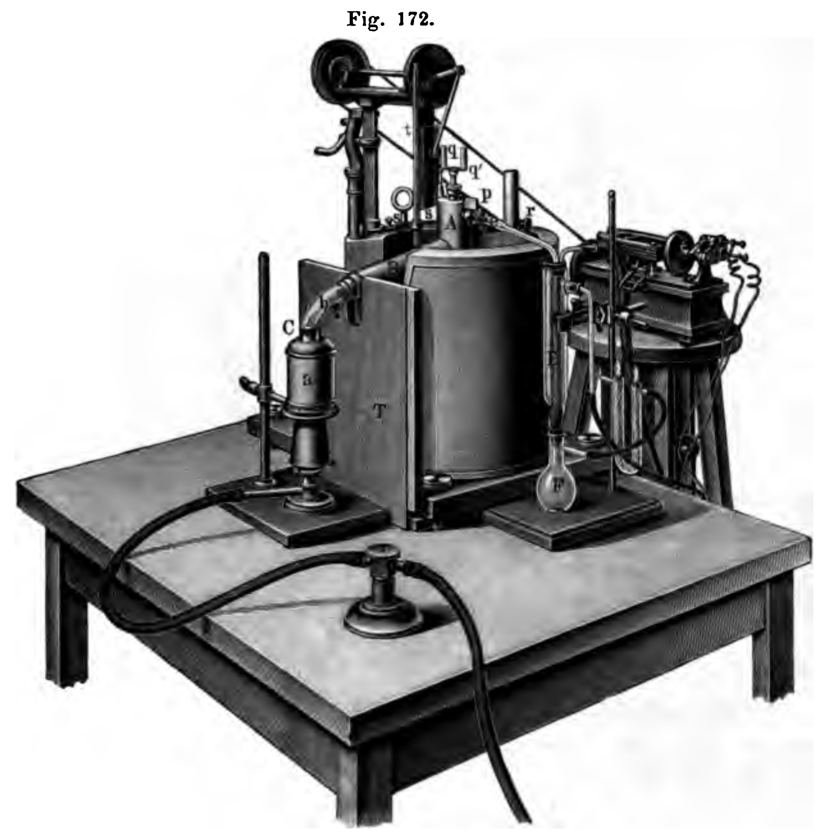
Fig. 171.



die Holzwand *T* schützt den Apparat vor Erwärmung durch das Gefäfs *a*. In Fig. 173, wo dasselbe Gefäfs mit *F* bezeichnet ist, ist der Vorgang des Übergiefsens (nach *F*) eines bestimmten Quantums solcher Flüssigkeit illustriert, welche in hohem Grade aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, jedoch in wasserfreiem Zustande untersucht werden mufs; hierher gehören z. B. einige Alkohole. Die Flüssigkeit wird durch *B C* in das mit einer Teilung versehene Gefäfs *A* hinübergetrieben. Die Röhre *a a* reicht fast bis zum Boden des Gefäfses *A*;

sie ist mit dem Hahn *b* und dem Kegel *c* versehen. Sobald das Gefäfs *F* und die Röhre mit dem Hahn *d* sorgfältig trocken gemacht sind, wird diese Röhre in den Kegel *c* eingesetzt, die Hähne *b* und *d* werden geöffnet und dann wird die erforderliche Flüssigkeitsmenge aus *A* nach

Fig. 172.



F mittels des Gummiballes *E* hinübergepumpt; die Röhre *D* ist mit Chlorcalcium gefüllt.

Mit der Bestimmung der latenten Verdampfungswärme verschiedener Flüssigkeiten haben sich noch Andrews, Berthelot, Jahn, Liebetanz, Neesen u. a. beschäftigt.

Die latente Verdampfungswärme verflüssigter Gase ist von Regnault (CO_2, SO_2, CH_3Cl), Favre und Silbermann (SO_2, N_2O, CO_2), Chappuis (1888), Behn (1900) und Alt (1904) bestimmt worden. Chappuis fand folgende Zahlenwerte, die sich auf die Verdampfung bei 0° beziehen:

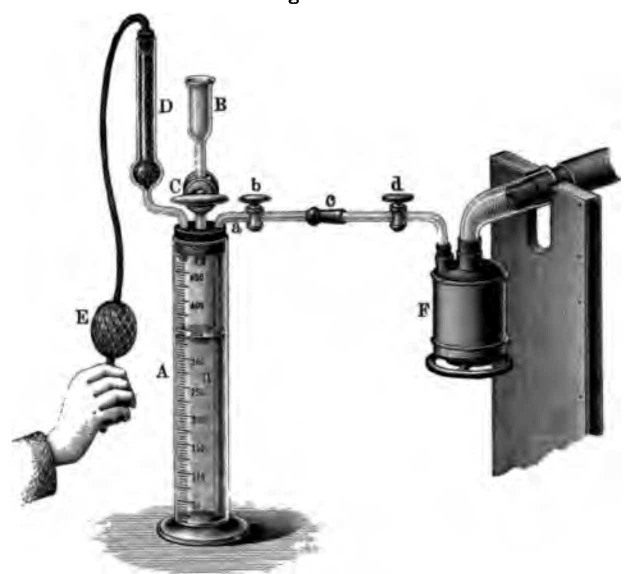
	CO_2	SO_2	CH_3Cl	C_2N_2
$\varrho =$	56,25	91,7	96,9	103,0.

Behn (1900) findet für flüssige Luft $\varrho = 50{,}8$.

Alt (1904) hat ϱ für flüssigen **Sauerstoff** zwischen $-183{,}0^0$ und $-201{,}5^0$, und für flüssigen **Stickstoff** zwischen $-196{,}5^0$ und $-210{,}0^0$ gemessen. Die Grenzwerte von ϱ für **Sauerstoff** waren

	$-183{,}0^0$	$-201{,}5^0$
$\varrho =$	52,09	59,10.

Fig. 173.



Die Abhängigkeit $\varrho = f(t)$ wird durch eine stark gebogene Kurve ausgedrückt. Für **Stickstoff** scheint die Abhängigkeit eine lineare zu sein, und zwar ist

$$\varrho = 1{,}073 - 0{,}2428\, t$$

und die Grenzwerte sind

	$-196{,}5^0$	$-210{,}0^0$.
$\varrho =$	48,78	52.06.

Estreicher (1904) fand für die **molekulare Verdampfungswärme** des **Sauerstoffs** $m\varrho = 1856$ und des **Schwefeldioxyds** $m\varrho = 6157$.

Die Verdampfungswärme des **Quecksilbers** hat **Kurbatoff** (1902) gemessen. Er fand bei Siedetemperatur unter normalem Luftdruck, d. h. bei etwa 358^0

$$\varrho = 67{,}8.$$

Person (1843) hatte $\varrho = 62$ gefunden.

Einen interessanten Versuch, die Verdampfungswärme des Äthyläthers bis in die Nähe der kritischen Temperatur zu verfolgen, hat Teichner (1904) gemacht.

Viele Forscher haben versucht, einen Zusammenhang zwischen der latenten Verdampfungswärme und anderen physikalischen Gröfsen, die sich auf die gegebene Substanz beziehen, festzustellen.

Despretz stellte 1818 in einer 1823 gedruckten Arbeit den Satz auf, dafs die Verdampfungswärme ϱ umgekehrt proportional sei der Dampfdichte δ bei der Siedetemperatur. Ure (1819) stellte den Satz auf, dafs $\varrho\delta + t = Const$ sei, wo t die Siedetemperatur ist. Person bemerkte zuerst (1843), dafs für verschiedene Flüssigkeit die Werte von ϱ und t gleichzeitig wachsen oder abnehmen. Später (1846) änderte er den Satz dahin, dafs bei gleichem Druck die Werte von ϱ gleich seien, wenn die Dampfvolumen σ gleich sind; einem gröfseren σ entspricht auch ein gröfseres ϱ. Alle diese Sätze erweisen sich bei näherer Prüfung als unrichtig.

Pictet (1876) und Trouton (1884) haben folgende, sehr wichtige Beziehung entdeckt: die molekulare latente Siedewärme bei gegebenem Drucke p ist bei verschiedenen Substanzen der absoluten Siedetemperatur proportional. Ist m das Molekulargewicht und T die absolute Siedetemperatur, so ist nach Pictet und Trouton bei gegebenem p

$$\frac{m\varrho}{T} = k \quad \text{. . . . .} \quad (24)$$

wo k eine für verschiedene Substanzen nahezu gleiche Zahl ist, welche bei normaler Siedetemperatur, d. h. $p = 1$ Atm., zwischen 20 und 21 schwankt.

Die durch die Formel (24) ausgesprochene Gesetzmäfsigkeit wird jetzt die Troutonsche Regel genannt, obwohl sie von Pictet herrührt. Die Untersuchungen von Wirtz, Schiff, Chappuis, Kurbatoff u. a. bestätigen in der That diese Regel; besonders die Schiffschen Bestimmungen ergeben für eine ganze Reihe von Substanzen Werte von k, die zwischen 19,8 und 21,0 variieren. Es besteht indes auch eine ganze Reihe von Ausnahmen. So ist für Wasser $k = 25,9$, für Äthylalkohol $k = 24,0$, für Methylalkohol $k = 25,4$. Für Brom ist $k = 21,5$, für Schwefel $k = 19,6$; bei 0° ergiebt sich für SO_2 $k = 22,3$, für Cyan 22,0 und für CO_2 nur 12,6; bei der Siedetemperatur (— 78,2°) würde CO_2 für k wahrscheinlich den Wert von ca. 24 ergeben. Bei verschiedenen Temperaturen erhält man für eine und dieselbe Substanz verschiedene Werte für k.

Luginin fand, dafs k für die Alkohole der Reihe der fetten Körper eine ziemlich konstante Zahl ist, sie beträgt ungefähr 26; für

die Äther der Reihe der fetten Körper und für aromatische Kohlenwasserstoffe beträgt k nahezu 20 bis 21; für Fettsäuren sinkt aber k auf 13 herab. Mit dieser Frage haben sich noch Pagliani, Ostwald, Linebarger, van Aubel, Brown u. a. beschäftigt.

Kurbatoff (1902—1903), der sich besonders eingehend mit der Troutonschen Regel beschäftigte, hat ein Verzeichnis von 74 Substanzen gegeben, die dieser Regel genügen und im Mittel etwa $k = 21$ ergeben. Er hat aber auch die zahlreichen Ausnahmen studiert und gezeigt, dafs sich dieselben durch Dissoziation oder Polymerisation der Dampfmoleküle erklären lassen. Für Quecksilber fand er $k = 21{,}5$. für Anilin $k = 22{,}3$.

Die theoretische Bedeutung der Troutonschen Regel werden wir im nächsten Paragraphen und im Kap. XIII untersuchen.

Bakker (1895) hat folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{\mu \varrho}{T} = R + \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k v T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24,\text{a})$$

wo R die Gaskonstante, T_k die kritische Temperatur, p_k den kritischen Druck (s. Kap. XIII, § 6), v das Volumen der Flüssigkeit bei der Temperatur T bedeuten.

Batschinski hat aus der Clausiusschen Gasgleichung (Bd. I und hier Kap. XIII, § 5) den Ausdruck

$$\frac{\mu \varrho}{T} = 2 + 6{,}5 \frac{T_k^2}{T^2} \frac{1}{\frac{v}{v_k} + 0{,}44} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24,\text{b})$$

abgeleitet, wo T_k und v_k die kritischen Temperaturen und Volumen bedeuten. Wir werden sehen, dafs für die meisten Substanzen für den gewöhnlichen Siedepunkt $T : T_k = \frac{2}{3}$ und $v : v_k = 0{,}37$ gesetzt werden können. Dies giebt

$$\frac{\mu \varrho}{T} = 20{,}1,$$

also nahe die Troutonsche Zahl.

Linebarger findet, dafs bei Änderung des Druckes p für verschiedene Substanzen

$$\frac{m \varrho}{T} + 2 \log p = k' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24,\text{c})$$

wobei k' eine konstante, der Zahl 40 nahekommende Gröfse ist. Kurbatoff (1902) hat jedoch gezeigt, dafs die Formel von Linebarger aus theoretischen Gründen nicht richtig sein könne und dafs die Gröfse k' für Chloroform, Äthyläther und CCl_4 bei verschiedenen Drucken um 12 bis 15 Proz. variiert.

Im § 9 des vorigen Kapitels (S. 618) haben wir die Formel (32) von Forcrand erwähnt, in welcher ϱ_1 die Verdampfungswärme bedeutet.

Findlay (1902) hat eine interessante Formel aufgestellt. Es mögen sich ϱ_1 und T_1 auf irgend einen, ϱ_2 und T_2 auf einen anderen Stoff beziehen, wobei T_1 und T_2 so gewählt seien, dafs der Dampfdruck p für beide Stoffe der gleiche ist. Dann ist mit grofser Annäherung

$$\varrho_1 = \varrho_2 T_2^x \quad \ldots \ldots \ldots \quad (24, d)$$

wo x eine Konstante ist. Noch genauere Werte giebt die Formel $\varrho_1 : \varrho_2 = T_1^x : T_2^y$, welche zwei Konstante, x und y, enthält.

Nach Obach soll ϱ proportional sein der dielektrischen Konstante der betreffenden Substanz (Bd. IV und Bd. II), was indes nach den Untersuchungen von van Aubel lange nicht genau ist.

Im nächsten Kapitel werden wir sehen, dafs die Spannung gesättigten Dampfes von der Oberflächenform der Flüssigkeit abhängt. Houllevigue findet, dafs auch die latente Verdampfungswärme von der Form der Oberfläche abhängt; er stellt für den Fall einer gekrümmten Oberfläche (z. B. des Quecksilbers in der Kapillarröhre) folgende Formel auf:

$$\varrho' = \varrho - \frac{2\alpha}{Er\delta},$$

wo ϱ' die latente Verdampfungswärme auf der gekrümmten, ϱ — auf der ebenen Oberfläche bedeutet; α ist die Kapillaritätskonstante, δ die Dichte der Flüssigkeit, E das mechanische Wärmeäquivalent, r der Radius der Flüssigkeitsoberfläche.

Fontaine (1897) hat gezeigt, dafs ϱ einen gröfseren Wert (ϱ') annimmt, wenn die Oberfläche der Flüssigkeit elektrisiert ist; es ist

$$\varrho' = \varrho + \frac{2\pi k^2}{E(\Delta - \delta)} \quad \ldots \ldots \quad (24, e)$$

wo k die Oberflächendichte der elektrischen Ladung, Δ und δ die Dichte von Flüssigkeit und Dampf, E das mechanische Wärmeäquivalent bedeuten.

Im Bd. I, Kap. IV, § 5 haben wir eine von Stefan gegebene Formel

$$(K - p)v = \frac{1}{2}Q$$

angeführt, in welcher K der Normaldruck der Flüssigkeit, d. h. der Oberflächendruck bei ebener Oberfläche, p der Druck des gesättigten Dampfes, v das spezifische Volumen der Flüssigkeit und Q die Verdampfungswärme bedeuten. Brandt (Petersburg) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Stefansche Formel meist, so auch in diesem Lehrbuche, unrichtig zitiert wird, indem der Faktor $\frac{1}{2}$ wegfallen mufs.

Indem wir jetzt ϱ statt Q setzen, verbessern wir unser Versehen und schreiben die Stefansche Formel richtig

$$\varrho = (K - p)v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Auf der Abkühlung verdampfender Flüssigkeiten und der sie umgebenden Körper beruht die Konstruktion von Maschinen zur Erzeugung von Eis, wie z. B. der Maschinen von Carré, Harrison u. a. Auf eine Beschreibung derselben gehen wir nicht weiter ein; wir bemerken nur, daſs sich bei einigen dieser Maschinen das Eis aus dem verdampfenden Wasser selbst bildet; bei anderen wird die Abkühlung durch Verdampfen von Äther, flüssigem Ammoniak u. s. w. bewirkt.

§ 5. Anwendung der Hauptsätze der Thermodynamik auf die Verdampfungserscheinungen von Flüssigkeiten. Im vorigen Kapitel haben wir drei Formeln (14), (15) und (16), S. 601, abgeleitet, welche sich allgemein auf den Übergang einer Substanz aus einem Zustande (festen oder flüssigen) in den anderen (flüssigen oder gasförmigen) oder umgekehrt, beziehen und haben diese Formeln auf die Schmelz- und Erstarrungserscheinungen angewandt. Diese Formeln, nämlich

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = A(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25, a)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = \frac{\varrho}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25, b)$$

$$\varrho = AT(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25, c)$$

sind auch auf die Erscheinungen der Verdampfung von Flüssigkeiten und der Verflüssigung von Gasen anzuwenden. Betrachten wir nun die Bedeutung und den Charakter der für diesen Fall in obigen Formeln vorkommenden Gröſsen.

Wir haben hier die Gewichtseinheit der Substanz, welche aus dem Gewicht $1 - \mu$ der Flüssigkeit und aus dem Gewicht μ des gesättigten Dampfes über derselben besteht; t und $T = t + 273$ ist die Temperatur, p der Druck oder die Spannkraft des Gases, A das thermische Arbeitsäquivalent. Als unabhängig Veränderliche, welche den Zustand „des Gemisches" der Flüssigkeit und des Dampfes bestimmen, nehmen wir t und μ an. Für den Druck haben wir $p = f(t)$, d. h. er hängt nur von der Temperatur ab; der Differentialquotient dieser Funktion ist in der Formel (25) enthalten; ferner ist ϱ die latente Verdampfungswärme; ϱ ist von t abhängig und wir schreiben $\varrho = \varphi(t)$; ϱ besteht aus zwei Teilen (S. 645)

$$\varrho = \varphi(t) = \varrho_e + \varrho_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

s und σ sind die specifischen Volumina der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes; die Gröſse s ist immer sehr klein im Vergleich zu

σ, so dafs man sie in den Formeln (25, a, b, c) vernachlässigen kann. Die Gröfse σ ist eine abnehmende Funktion der Temperatur t, denn je gröfser t, desto dichter ist der gesättigte Dampf und folglich desto geringer das Volumen einer Gewichtseinheit Dampf. Zur Verdeutlichung geben wir die Werte von σ für Wasserdampf, wobei das von 1 kg Dampf eingenommene Volumen in Kubikmetern ausgedrückt ist.

t	σ	t	σ	t	σ
— 20°	994,8	60°	12,05	125°	0,7556
0°	210,7	75°	4,103	150°	0,3839
25°	43,97	100°	1,650	200°	0,1257

Das specifische Volumen s des Wassers differiert sehr wenig von 0,001, woraus ersichtlich ist, dafs man diese Gröfse im Vergleich zu σ vernachlässigen darf.

C und c sind die Wärmekapazitäten der Flüssigkeit und des Dampfes bei konstantem μ, und sollten diese mit C_μ und c_μ bezeichnet werden. Die beiden Formeln (17, a) und (17, b), S. 602, ergeben die Beziehung zwischen diesen Gröfsen und den Wärmekapazitäten C_p und c_p bei konstantem Druck. Die Bedingungen, unter denen die Wärmemengen C und c absorbiert werden, sind folgende: die Temperatur t des Gemisches steigt um 1°, die Dampfmenge bleibt aber unverändert, daher der Dampf, welcher bei t^0 gesättigt war, in den bei $(t + 1)^0$ gesättigten Dampf übergehen mufs, wobei sein Volumen $\mu\sigma$ abnehmen, der Druck p aber zunehmen mufs. Die Absorption der Wärme C und c mufs also von einer Zunahme des äufseren Druckes und von einer Kompression des Dampfes, d. h. von einer Arbeitsleistung durch äufsere Kräfte, begleitet sein. Als Resultat dieser Arbeit tritt pro Gewichtseinheit Dampf eine gewisse Wärmemenge q auf, die im Dampfe frei wird. Zu diesem q ist noch die Wärme c hinzuzufügen, damit die ganze und zwar im Zustande der Sättigung befindliche Gewichtseinheit Dampf im verringerten Volumen Platz finde. Um somit eine Gewichtseinheit gesättigten Dampfes bei t^0 in gesättigten Dampf bei $(t + 1)^0$ umzuwandeln, ist es erforderlich, eine Kompression des anfänglichen Volumens σ zu dem kleineren σ' zu bewirken, wobei die Wärme q frei wird, hierauf ist dann noch die Wärme c zuzuführen, welche die Wärmekapazität des gesättigten Dampfes genannt wird, wobei die Worte „und gesättigt bleibenden“ hinzugedacht werden. Würden wir die Kompression nicht ausführen, so würde jeder Wärmezustrom den gesättigten Dampf in ungesättigten umwandeln und wir hätten dann einen ganz anderen Fall der Erwärmung unter anderen Umständen, z. B. bei $v = Const$ oder bei $p = Const$, aber nicht bei $\mu = Const$, was hier die Vorbedingung ist.

In betreff der Gröfse c sind drei Fälle zu unterscheiden. Offenbar ist es gleichgültig, ob die Kompression des Dampfes, welche von der Abgabe der Wärme q begleitet wird, gleichzeitig mit dem Zuströmen der Wärme c, oder vorher oder nachher erfolgt. Stellen wir uns vor, wir bewirken zuerst die Kompression des Dampfes und führen dann erst die fehlende Wärmemenge c zu. Hierbei sind dann drei Fälle möglich:

1. Die Kompression des gesättigten Dampfes vom Volumen σ zum Volumen σ' verursacht die Kondensation eines Teiles des Dampfes zu Flüssigkeit; die Wärmemenge q ist nicht genügend, um den gesamten Dampf um 1^0 zu erwärmen; die Temperatur desselben ist bei dem Volumen σ' gleich $t + \tau$, wo τ ein echter Bruch ist. Es ist notwendig, die Wärme c zuzuführen, damit die Gewichtseinheit sich in Dampf verwandle, der den Raum σ' bei der Temperatur $(t + 1)^0$ sättigt. In diesem Falle ist c eine positive Gröfse.

2. Die Kompression des Dampfes kann diesen genau um 1^0 erwärmen; es genügt dann die Kompression allein, damit der den Raum σ bei der Temperatur t^0 sättigende Dampf sich in den Dampf umwandle, welcher den kleineren Raum σ' bei der Temperatur $(t + 1)^0$ sättigt. In diesem Falle ist gar keine Wärmezufuhr erforderlich, d. h. c ist gleich 0.

3. Bei der Kompression des Dampfes wird eine so bedeutende Wärmemenge q frei, dafs die Temperatur des Dampfes bei dem Volumen σ' gröfser als $(t + 1)^0$ ist. In diesem Falle sättigt der Dampf nicht das Volumen σ', er ist „überhitzt“. Es mufs daher eine gewisse Wärmemenge entfernt werden, um ihn bis zu $(t + 1)^0$ abzukühlen, d. h. ihn wieder zu sättigen. In diesem Falle ist die Gröfse c negativ.

Nach dem Gesagten ist es klar, dafs die Wärmekapazität gesättigten Dampfes eine sehr interessante Gröfse ist: sie kann negativ sein, und werden wir im folgenden Kapitel sehen, dafs derartige Fälle thatsächlich vorkommen, und dafs z. B. für Wasserdampf die Gröfse c einen sehr grofsen negativen Wert besitzt. Wir werden ferner sehen, dafs das Vorzeichen der Wärmekapazität c von der Einwirkung des Druckes auf den gesättigten Dampf abhängt. Wir formulieren nochmals diese Beziehung unter der Voraussetzung, dafs das Vorzeichen der Gröfse c gegeben sei.

Wenn die Wärmekapazität des gesättigten Dampfes $c > 0$ ist, so kondensiert sich dieser Dampf, wenn er komprimiert wird, teilweise zu Flüssigkeit, wird aber ungesättigt, wenn er sich ausdehnt.

Wenn $c = 0$ ist, so bleibt gesättigter Dampf bei Kompression wie auch bei Ausdehnung gesättigt.

Wenn $c < 0$ ist, so wird gesättigter Dampf bei Kompression ungesättigt oder überhitzt; bei Ausdehnung kondensiert er sich zum Teil zu Flüssigkeit.

Es ist selbstverständlich, dafs die Kompression und Ausdehnung ohne Wärmezufuhr oder Wärmeverlust, d. h. adiabatisch erfolgen mufs.

Die Gröfse c ist eine Temperaturfunktion und, wie wir sehen werden, eine mit t wachsende Funktion.

Wir bezeichnen sie mit

$$c = \omega(t) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (27)$$

In der Lehre von den gesättigten Dämpfen haben wir im ganzen vier Temperaturfunktionen: $p = f(t)$, $\varrho = \varphi(t)$, $\sigma = \psi(t)$ und $c = \omega(t)$, welche durch die Gleichungen (25, a, b, c) zu einander in Beziehung gesetzt sind.

C bedeutet die Wärmekapazität der Flüssigkeit bei $\mu = Const$, d. h. bei variablem Drucke p. Da in der Praxis jedoch die Druckschwankungen nicht sehr grofs sein können und die Wärmekapazität der flüssigen Körper sich mit dem Drucke sehr wenig ändert, so darf man annehmen, dafs C die Wärmekapazität der Flüssigkeit bei konstantem Drucke, d. h. die gewöhnliche „tabellarische" Wärmekapazität sei.

Nachdem wir den Charakter der in den Formeln (25, a, b, c) vorkommenden Gröfsen, für den Fall, wo sie sich auf die Flüssigkeit und auf den gesättigten Dampf beziehen, kennen gelernt haben, wollen wir einige Schlüsse aus diesen Formeln ziehen. Für das Volumen v der Flüssigkeit und des Dampfes haben wir, s. (6), S. 599,

$$v = (1 - \mu)s + \mu\sigma = s + \mu(\sigma - s) \quad \ldots \quad (28)$$

Die Wärmemenge dQ, welche der Änderung von t und μ um dt und $d\mu$ entspricht, ist gleich. s. S. 600,

$$dQ = [C + \mu(c - C)]\,dt + \varrho\,d\mu \quad \ldots \quad (29)$$

S. 601 hatten wir hieraus die Formel

$$dQ = C\,dt + T\,d\left(\frac{\mu\varrho}{T}\right) \quad \ldots \ldots \quad (30)$$

entwickelt. Wir bezeichneten als totale Verdampfungswärme die Gröfse (S. 646)

$$\lambda = \int_0^t C\,dt + \varrho \quad \ldots \ldots \ldots \quad (31)$$

Hiernach ist

$$\frac{\partial\lambda}{\partial t} = C + \frac{\partial\varrho}{\partial t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (32)$$

Setzt man dies in (25, b) ein, so ergiebt sich

$$c = \frac{\partial\lambda}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (33)$$

Wir wissen, dafs ϱ eine abnehmende Temperaturfunktion ist: nehmen wir an, ϱ sei eine lineare Funktion von der Form

$$\varrho = a - bt \quad \ldots \ldots \ldots \quad (34)$$

Dann ergiebt (25, b)

$$c = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} = C - b - \frac{a - bt}{273 + t} \quad \ldots \quad (35)$$

Hiernach ist es klar, dafs c mit steigender Temperatur wächst, denn ϱ unterscheidet sich thatsächlich wenig von einer linearen Funktion, und wenn wir einen Ausdruck von der Form $\varrho = a - bt + gt^2$ haben, so ist der Einflufs des dritten Gliedes auf das Resultat gering.

Vernachlässigen wir im Ausdruck (25, c) im Vergleich mit σ die Gröfse s und betrachten ein Gramm-Molekül Substanz, d. h. m Gramme, so ergiebt sich für die molekulare latente Wärme ϱ der Ausdruck

$$m\varrho = ATm\sigma \frac{\partial p}{\partial t} = ATv \frac{\partial p}{\partial t},$$

wo v das Volumen eines Gramm-Moleküls Dampf ist. Nehmen wir annäherungsweise an, der gesättigte Dampf folge dem Boyleschen Gesetze, so haben wir $pv = RT$ (Bd. I). Dann erhält man die Näherungsformel:

$$m\varrho = RAT^2 \frac{\partial\, lg\, p}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (36)$$

Betrachten wir nun die äufsere und innere Verdampfungswärme ϱ_e und ϱ_i. Für ϱ_e haben wir den Ausdruck

$$\varrho_e = Ap(\sigma - s) \quad \ldots \ldots \quad (36, a)$$

Vernachlässigen wir wiederum die Gröfse s, nehmen ein Gramm-Molekül Substanz und setzen die Anwendbarkeit des Boyleschen Gesetzes voraus, so erhalten wir

$$m\varrho_e = RAT \quad \ldots \ldots \ldots \quad (36, b)$$

Diese Gleichung zeigt, dafs die äufsere molekulare latente Verdampfungswärme eine bei gegebener Temperatur für alle Flüssigkeiten angenähert gleiche ist; sie ist der absoluten Temperatur proportional, bei welcher die Verdampfung stattfindet.

Für die innere latente Verdampfungswärme ϱ_i haben wir $\varrho_i = \varrho - \varrho_e$. Substituiert man (25, c) und (36, a), so erhält man

$$\varrho_i = A(\sigma - s)\left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right),$$

oder

$$\varrho_i = A(\sigma - s)\, T^2 \frac{\partial \left(\frac{p}{T}\right)}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (37)$$

Für ϱ_i läfst sich noch ein bemerkenswerter Ausdruck ableiten, welchen Hertz, wie wir in dem folgenden Kapitel sehen werden, zur Bestimmung der Form der Funktion $p = f(t)$ benutzte. Er bezieht sich auf den Fall eines nicht sehr dichten Dampfes, dessen Eigenschaften sich von denen der idealen Gase wenig unterscheiden. Nehmen wir an, dafs der Vorrat der Energie des Dampfes nur von der Temperatur desselben, nicht aber von dem Volumen, d. h. davon, ob er gesättigt ist oder nicht, abhänge. Es sei C die Wärmekapazität der Flüssigkeit, c_v die Wärmekapazität des Dampfes bei konstantem Volumen. Verwandeln wir ein Kilogramm Flüssigkeit bei 0^0 in Dampf bei der Temperatur t'', indem wir die Flüssigkeit einmal bei t'', ein anderes Mal bei der Temperatur $t' < t''$ verdampfen lassen und darauf den Dampf bei konstantem Volumen (ohne äufsere Arbeit) von t' bis t'' erwärmen. Die innere latente Wärme bezeichnen wir in diesen beiden Fällen mit ϱ_i' und ϱ_i''. Das Volumen des Dampfes ist in beiden Fällen ungleich, der Energievorrat aber der gleiche. Hieraus ergiebt sich die Gleichheit der gewonnenen Energiemengen

$$Ct'' + \varrho_i'' = Ct' + \varrho_i' + c_v(t'' - t').$$

Hieraus folgt

$$\varrho_i'' = \varrho_i' - (C - c_v)(t'' - t') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

Setzen wir $t' = 0$, $t'' = t$, $\varrho_i'' = \varrho_i$ und $\varrho_i' = a$, so erhalten wir

$$\varrho_i = a - (C - c_v)\,t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

Diese Formel zeigt, dafs bei einer Temperatursteigerung um 1^0 die innere latente Verdampfungswärme sich um eine Gröfse verringert, die der Differenz der Wärmekapazität der Flüssigkeit und der Wärmekapazität des Dampfes bei konstantem Volumen gleich ist. Diese Formel ist auf dichte Dämpfe nicht anwendbar, da die potentielle Energie derselben nicht vernachlässigt werden kann.

Wie wir S. 663 gesehen haben, hat Trouton die Regel aufgestellt, nach der $\frac{m\varrho}{T}$ bei gegebenem Druck p eine für alle Substanzen gleiche Gröfse ist. De Heen und etwa gleichzeitig Ramsay und Young leiteten aus ihren Messungen eine andere Formel ab; sie fanden nämlich, dafs bei gleichem Drucke p der gesättigten Dämpfe für alle Substanzen nahezu

$$T\frac{\partial p}{\partial t} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39, a)$$

ist. Die Formel (36) zeigt, dafs die Troutonsche Regel und die Formel (39, a) miteinander zusammenhängen. Man braucht (36) nur in der Form

$$\frac{m\varrho}{T} = \frac{RA}{p} \cdot T \frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots \ldots \quad (39,\mathrm{b})$$

zu schreiben, um dies Resultat sofort zu erhalten. Aus (39, a) und (25, c) folgt $\frac{\varrho}{\sigma - s} = Const.$ Vernachlässigt man hier s, so erhält man

$$\frac{\varrho}{\sigma} = Const \quad \ldots \ldots \quad (39,\mathrm{c})$$

Setzt man $v = \sigma\mu$ und $pv = RT$, so erhält man selbstverständlich wiederum die Troutonsche Regel. Formel (39, c) zeigt, daſs zur Erzeugung der Volumeneinheit gesättigten Dampfes von gegebenem Druck eine für alle Stoffe gleiche latente Wärmemenge verbraucht wird. Im Kap. XIII, § 8 werden wir nochmals zu der Troutonschen Regel zurückkehren.

Weinstein (Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901; Bd. I, S. 456) hat aus der Troutonschen Regel eine interessante Folgerung abgeleitet. Es ist offenbar

$$\frac{\varrho}{T} = S_2 - S_1,$$

wo S_2 und S_1 die Entropien der Gewichtseinheit Dampf und Flüssigkeit bedeuten, s. S. 604. Die Troutonsche Formel giebt

$$m(S_2 - S_1) = Const \quad \ldots \ldots \quad (40)$$

d. h. die Änderung der Molekularentropie beim Verdampfen ist eine für alle Substanzen bei gegebenem Drucke p gleiche Gröſse; bei $p = 1$ Atm. ist diese Konstante nahe gleich 21.

Die Energie der Gewichtseinheit einer Mischung, welche μ Einheiten gesättigten Dampfes enthält, erhält, wenn man sich vorstellt, daſs die Gewichtseinheit Flüssigkeit zuerst bei wachsendem Druck p von der Anfangstemperatur t_0 bis t^0 erwärmt und dann bei konstanten p und t teilweise verdampft wurde. Es ist dann offenbar, s. (37),

$$U = U_0 + \int_{t_0}^{t} C\,dt + \mu\varrho_i = U_0 + \int_{t_0}^{t} C\,dt + \mu A T^2(\sigma - s)\frac{\partial\left(\frac{p}{T}\right)}{\partial t} \quad (41)$$

wo U_0 die Energie der Flüssigkeit bei der Temperatur t_0 ist.

Für die Entropie S haben wir auf Grund der Formel (31)

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C}{T}\,dt + d\left(\frac{\mu\varrho}{T}\right) \quad \ldots \quad (41,\mathrm{a})$$

Hiernach ist

$$S = S_0 + \int_{t_0}^{t} \frac{C\,dt}{T} + \frac{\mu\varrho}{T} \quad \ldots \quad (41,\mathrm{b})$$

Hier ist S_0 gleich der Entropie der Flüssigkeit bei der Temperatur t_0. Nimmt man C als konstante Gröfse an, so erhält man

$$S = S_0 + C lg \frac{T}{T_0} + \frac{\mu \varrho}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (41, c)$$

Wir wollen nun verschiedene Zustandsänderungen unserer Mischung betrachten und die Wärmemenge Q sowie die Arbeit r, welche diesen Änderungen entspricht, bestimmen.

1. Isothermische Änderung, $t = Const.$ Die Menge des Dampfes wächst von μ_1 bis μ_2; der Druck p ist konstant. Wir haben also

$$\left.\begin{aligned} Q &= \varrho(\mu_2 - \mu_1) \\ r &= p(\mu_2 - \mu_1)(\sigma - s) \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

2. Konstante Dampfmenge, $\mu = Const.$ Die Flüssigkeit und der Dampf werden von t_1 bis t_2 erwärmt. Aus dem Vorhergehenden (S. 667) erhellt, dafs die Erwärmung von einer gewissen durch äufsere Kräfte geleisteten Arbeit r begleitet werden mufs. Bei $\mu = Const$ erhalten wir auf Grund der Formel (30)

$$d Q = C dt + \mu \frac{d\varrho}{dt} dt - \frac{\mu \varrho}{T} dt,$$

wonach

$$Q = C(t_2 - t_1) + \mu(\varrho_2 - \varrho_1) - \mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\varrho}{T} dt \quad . \quad (43, a)$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 die Werte der Gröfsen ϱ bei den Temperaturen t_1 und t_2 sind. Die Arbeit r der äufseren Kräfte ist gleich

$$r = \int_{t_1}^{t_2} p dv.$$

Integriert man partiell, so erhält man

$$r = \Big| pv \Big|_{t_1}^{t_2} - \int_{t_1}^{t_2} v dp.$$

Es seien p_1, v_1 und p_2, v_2 die Drucke und die Volumina bei den Temperaturen t_1 und t_2; dann ist das erste Glied gleich $p_2 v_2 - p_1 v_1$. In das zweite Glied setzen wir ein $v = s + \mu(\sigma - s)$, s. (28) S. 669, dann ist

$$r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial p}{\partial t} dt - \mu \int_{t_1}^{t_2} (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} dt.$$

Formel (25, c) ergiebt aber $(\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\varrho}{AT} = \frac{E\varrho}{T}$, wo E das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet; das erste Integral ist gleich $p_2 - p_1$, so dafs schliefslich

$$r = p_2 v_2 - p_1 v_1 - s(p_2 - p_1) - E\mu \int_{t_1}^{t_2} \frac{\varrho}{T} dt \quad . \quad (43, b)$$

Es kommt also in (43, a) und (43, b) ein und dasselbe Integral vor. In dem speziellen Falle, wo ϱ die Form

$$\varrho = \varrho_0 - at \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (43, c)$$

hat, ist dieses Integral gleich

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\varrho_0 - at}{273 + t} dt = -a(t_2 - t_1) + (\varrho_0 + 273\,a) \lg \frac{T_2}{T_1} \quad (43, d)$$

3. **Adiabatische Zustandsänderung der Mischung von Flüssigkeit und Dampf;** $dQ = 0$. Gesucht wird die Beziehung zwischen μ und t bei adiabatischen Änderungen, sowie die Arbeit r, die durch den gesättigten Dampf geleistet wird. Formel (30) ergiebt

$$C \frac{dT}{T} + d\left(\frac{\mu\varrho}{T}\right) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44, a)$$

wonach, wenn man die Wärmekapazität C der Flüssigkeit als konstant ansieht,

$$C \lg T + \frac{\mu\varrho}{T} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (44, b)$$

Diese Formel drückt die Beziehung zwischen der Menge μ des Dampfes und der Temperatur T bei adiabatischen Zustandsänderungen der Mischung aus. Um die Arbeit zu berechnen, setzen wir v in die Identität $pdv = d(pv) - vdp$ ein; Formel (28) ergiebt, wenn man s als konstant betrachtet,

$$pdv = d[p\mu(\sigma - s)] - \mu(\sigma - s) \frac{dp}{dt} dt.$$

Wie oben ergiebt (25, c)

$$pdv = d[p\mu(\sigma - s)] - \frac{\mu\varrho E}{T} dT.$$

Wendet man auf das letzte Glied die Identität $xdy = d(xy) - - ydx$ an, so erhält man

$$\frac{\mu\varrho E}{T} dT = Ed(\mu\varrho) - TEd\left(\frac{\mu\varrho}{T}\right) = d(E\mu\varrho) - Ecdt.$$

Somit ist

$$pdv = d[p\mu(\sigma - s) - E\mu\varrho] - Ecdt.$$

Hiernach ist die gesuchte Arbeit r

$$\left.\begin{aligned} r = \mu_2[p_2(\sigma_2 - s_2) - E\varrho_2] - \\ - \mu_1[p_1(\sigma_1 - s_1) - E\varrho_1] - Ec(T_2 - T_1) \end{aligned}\right\} (44, c)$$

Die Beziehung zwischen dem Volumen v der Mischung und der Temperatur T bei adiabatischen Änderungen finden wir, wenn wir aus (25, c) $\frac{\varrho}{T}$ in (44, b) einsetzen und dann $\mu(\sigma - s)$ durch $v - s$ ersetzen, s. (28). Es ergiebt sich dann

$$C \lg T + A(v - s)\frac{\partial p}{\partial t} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

wo $\frac{\partial p}{\partial t}$ eine Funktion von t oder T ist.

Die abgeleiteten, sowie auch viele andere sich leicht ergebende Beziehungen führen zu verschiedenen speziellen Formeln, wenn man für eine der vier Funktionen p, ϱ, σ und c eine bestimmte Form annimmt, z. B. wenn man $\varrho = \varrho_0 - at$ setzt, oder wenn man für p eine der empirischen Formeln einsetzt, welche wir im folgenden Kapitel kennen lernen werden.

Sämtlichen theoretischen Untersuchungen sind die Formeln (25, a, b, c) zu Grunde zu legen, welche zwei Beziehungen zwischen den vier Funktionen p, ϱ, σ und c ergeben. Die erste enthält alle vier Funktionen, die zweite die beiden Funktionen ϱ und c, die dritte die drei Funktionen p, ϱ und σ. Hieraus erhellt, dafs (25, b) und (25, c) zur Bestimmung von σ und c dienen können, wenn p und ϱ bekannt sind. Wir erhalten

$$c = C + \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

$$\sigma = s + \frac{\varrho}{A\,T\frac{\partial p}{\partial t}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

Wir wollen noch bemerken, dafs die Formel (25, c) als Clapeyronsche oder Clausiussche oder auch als Clapeyron-Clausiussche Formel bezeichnet wird.

§ 6. Kondensation der Gase. Wir erwähnten bereits, dafs man alle, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige, Körper als Dämpfe von Flüssigkeiten, welche unter atmosphärischem Drucke bei niedrigen Temperaturen sieden, betrachten kann. Es müssen sich daher alle Gase in den flüssigen Zustand umwandeln lassen. In der That ist es gegenwärtig (Anfang 1905) auch gelungen, sämtliche bekannten Gase, mit Ausnahme des Heliums, zu verflüssigen. Die Vorbedingung für die Kondensation der Gase zu Flüssigkeit bildet, wie wir mehrfach erwähnten, die Herabsetzung ihrer Temperatur unter die kritische Temperatur. Obwohl das Nähere über die kritische Temperatur erst weiter unten besprochen wird, wollen wir doch schon hier auf diese Temperatur für verschiedene Gase hinweisen.

Van Marum (1799) war wohl der Erste, welcher Gas kondensierte, indem er NH_3 bis zu 6 Atmosphären komprimierte; darauf verdichteten Monge und Clouet SO_2 in einer Röhre, die durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlt wurde; weiter haben Fourcroy und Vauquelin, und später auch Gayton de Morveau NH_3 unter atmosphärischem Druck in Flüssigkeit verwandelt, wobei sie ein Gemisch von Schnee und Chlorcalcium anwandten. Doch ist es bei allen diesen Versuchen noch nicht ganz sicher, ob die benutzten Gase trocken waren und ob es sich nicht um Wasserbildung handelte.

Northmore (1805) hat HCl, SO_2 und wie es scheint auch Chlor (also vor Faraday) verflüssigt.

Im Jahre 1823 erschien die erste der klassischen Arbeiten Faradays über Kondensation der Gase; die zweite wurde von ihm im Jahre 1845 publiziert. Faraday wandte zwei Methoden zur Verwandlung von Gasen in Flüssigkeit an. Die erste Methode beruht auf der Kondensation des in einer geschlossenen Röhre sich bildenden Gases unter dem Einfluſs seines eigenen Druckes. Die Konstruktion des Apparates ist aus Fig. 174 ersichtlich. In die dickwandige Glasröhre *AB* wird die Substanz *A* gebracht, welche bei der Erwärmung das zu untersuchende Gas abgiebt. Das Ende *B* ist von einer Kältemischung umgeben. Faraday brachte in *A* trockenes Chlorhydrat ($Cl + 10\,H_2O$) und erhielt auf diese Weise in *B* flüssiges Chlor. Nach derselben Methode kondensierte er ferner SO_2 (indem er in die Röhre H_2SO_4 und Hg brachte), H_2S (aus $FeS + HCl$), CO_2 [aus $(NH_4)_2CO_3$ und H_2SO_4], N_2O (Erwärmung von NH_4NO_3), C_2N_2 (aus HgC_2N_2) und NH_3 (Erwärmung von $AgCl$, welches NH_3 absorbiert hatte). Zu gleicher Zeit kondensierte Davy HCl (aus NH_4Cl und H_2SO_4). Bald nach dem Erscheinen der ersten Arbeit von Faraday kondensierte Bussy SO_2, Cl, NH_3 und C_2N_2 in groſsen Quantitäten. Er fand, daſs der Siedepunkt von flüssigem SO_2 bei normalem Druck -10^0 beträgt; bei schneller Verdunstung von flüssigem SO_2 erhielt er die Temperatur -68^0; C_2N_2 brachte er zum Erstarren.

Fig. 174.



Resultatlos verliefen die Versuche von Perkins (1823), Colladon (1828), Maugham (1838) und Aimé (1843), welche Luft, H_2, O_2, N_2, C_2H_4, CO und NO verflüssigen wollten.

Im Jahre 1845 erschien eine neue Reihe von Faradays Beobachtungen. Die Methode, welche er nun benutzte, bestand darin, daſs das Gas mittels zweier Druckpumpen bis auf 40 Atmosphären komprimiert wurde; hierbei wurde das Glasgefäſs horizontal in eine Kältemischung gesetzt oder ein gebogenes Reservoir *CD* (Fig. 175) benutzt, in welchem sich ein kleines Luftmanometer *D* befand. Der untere Teil des senkrecht gestellten Reservoirs wurde mit einer Kältemischung umgeben, und zwar mit einem Gemisch von fester CO_2 und Äther. Behufs noch weiterer Herabsetzung der Temperatur dieses Gemisches beschleunigte Faraday die Verdampfung desselben, indem er den ganzen Apparat unter die Glocke einer Luftpumpe setzte, wie Fig. 175 zeigt; hierbei sank die Temperatur bis auf -110^0. Auf diese Weise gelang es ihm, C_2H_4, PH_3, $SiFl_2$, BFl_3, HJ, N_2O, HBr, SH_2 in flüssigen, zum Teil auch in festen Zustand überzuführen.

Fig. 175.



Bis 1877 gelang es nicht, O_2, N_2, H_2, CH_4 (Methan), Stickoxyd (NO) und Kohlenoxyd (CO) zu kondensieren. Diese sechs Gase wurden daher als permanente Gase bezeichnet. Natterer (1844) hat umfassende Untersuchungen über die Kondensation der Gase angestellt; er ging bis zu Drucken von 1000 Atmosphären, konnte indes jene Gase nicht kondensieren, da er sie nicht unter ihre kritische Temperatur abkühlte. Er erhielt flüssige CO_2 und N_2O in groſsen Quantitäten.

Gegenwärtig werden einige Gase fabrikmäſsig kondensiert und in dickwandigen Metallgefäſsen in den Handel gebracht. Thilorier hat zuerst einen Apparat für Erzeugung von flüssiger CO_2 konstruiert; Natterer konstruierte dann eine bequemere und gefahrlose Pumpe, welche unter einigen Abänderungen (von Lenoir und Forster, Schultz u. a.) bis zur Gegenwart benutzt wird. Das Reservoir des Apparates von Natterer ist in Fig. 176 abgebildet. Das Gas wird mittels einer Druckpumpe durch die untere Öffnung hineingetrieben, welche von einer kegelförmigen Klappe verschlossen wird. Zum Herauslassen der Mischung

von flüssiger und gasförmiger CO_2 dienen die Röhren *n* und der mit Schraubengewinde versehene Kopf. Durch Drehung des Kopfes *t* öffnet und schliefst man das obere Ende des Kanals, welcher den inneren Hohlraum des Gefäfses mit der kleinen Kammer, in die die Röhre *n* endigt, verbindet. Zur Erzeugung von fester CO_2, welche dem Schnee ähnelt, wird ein Metallgefäfs, wie es in Fig. 177 abgebildet ist, benutzt.

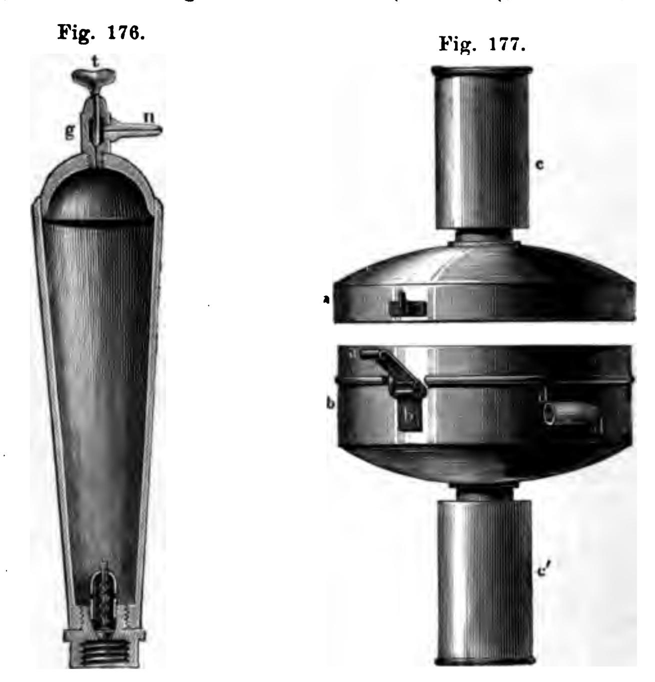


Fig. 176. Fig. 177.

Es besteht aus den beiden Teilen *AB* und *CD*, welche sich mit Hülfe zweier Verschlüsse, von denen der eine *ab*, in der Zeichnung dargestellt ist, bequem verbinden lassen. Die Röhren *c* und *c'* dienen dazu, das Gefäfs in den Händen zu halten; der Boden dieser Röhren besitzt eine grofse Zahl kleiner Öffnungen, durch welche die gasförmige CO_2 austritt. In die seitliche Röhre *dd* wird das Ende der Röhre *n* (Fig. 176) eingesetzt. Öffnet man das Reservoir, so strömt die flüssige und die gasförmige CO_2 in das Innere des Gefäfses *ABCD*; infolge starker Verdampfung der flüssigen CO_2 erstarrt ein Teil derselben zu einer schneeartigen Masse, die dann gesammelt wird, nachdem der Deckel *AB* abgenommen ist. Sie hält sich ziemlich lange an der Luft, wobei sie langsam verdampft. Man kann sie auf die Hand legen, ohne besondere Kälte zu empfinden, obwohl ihre Temperatur etwa -60^0 beträgt; offenbar tritt sie auf der warmen Hand in einen Zustand, der dem sphäroidalen (S. 643) analog ist. Ein Gemisch von fester CO_2 mit Äther besitzt

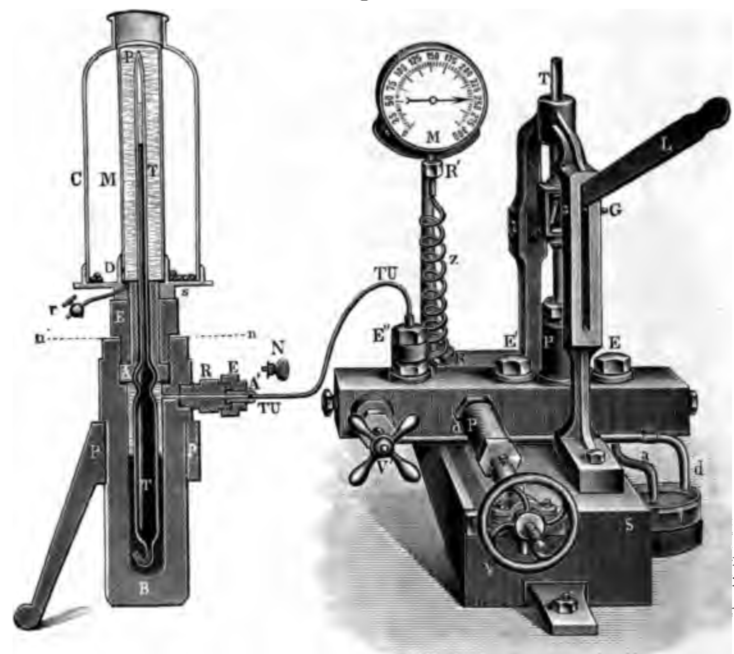
die Temperatur — 78°; unter der Glocke einer Luftpumpe sinkt sie bei einem Druck von 30 mm bis auf — 110°.

Interessant ist die Gröfse des Koeffizienten der Wärmeausdehnung flüssiger CO_2; er übertrifft etwa viermal den Ausdehnungskoeffizienten von Luft. Es ändert sich daher die Dichte δ der flüssigen CO_2 sehr schnell mit der Temperatur t, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist (für Wasser $\delta = 1$):

$t =$	-20^0	0^0	$+30^0$
$\delta =$	$-0{,}90$	$0{,}83$	$0{,}60$



Fig. 178.



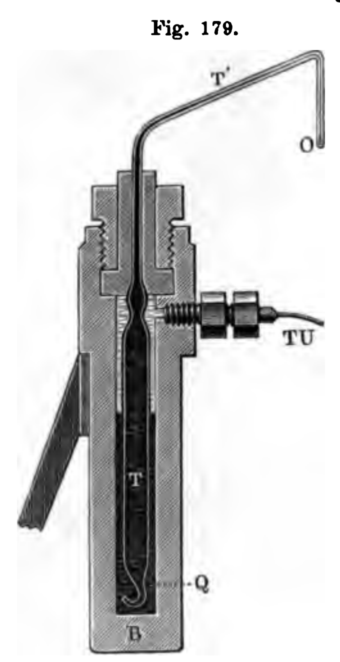
Die Eigenschaften flüssiger CO_2 sind in neuerer Zeit von Villard und Jarry (1895) untersucht worden; sie fanden, dafs die Temperatur derselben bei atmosphärischem Drucke — 79° beträgt. Sie gaben ferner eine Methode zur Erzeugung krystallisierter CO_2 an; unter dem Drucke von 5 mm erkaltet feste CO_2 bis auf — 125° und verdampft dann so langsam, dafs sich 120 g erst im Laufe von drei Stunden bis auf 60 g verringern.

Eine neue Ära für das Problem der Verflüssigung der Gase begann im Dezember 1877.

Cailletet und Pictet gelang es zum ersten Male, einige von den Gasen, welche früher als permanente bezeichnet wurden, zu konden-

sieren; beide Arbeiten wurden an einem und demselben Tage, am 24. Dezember 1877, der Pariser Akademie vorgelegt. In Fig. 178 ist die Pumpe von Cailletet abgebildet, welche auch zur Demonstration der Kondensation von Gasen sehr geeignet ist. Sie stellt eine hydraulische Presse dar, welche einen Druck bis zu 1000 Atmosphären ermöglicht. Die Pumpe P wird durch den Hebel L in Bewegung gesetzt; sie pumpt das Wasser in die Röhre TU. Durch Drehung des Rades V läfst sich der im Cylinder P befindliche Kolben verschieben und dadurch der Druck langsam ändern. Dreht man das Rad V', so kann der Druck plötzlich bis auf den atmosphärischen verringert werden. Die Glasröhre PT enthält im oberen Teile das zu untersuchende Gas; unter diesem befindet sich Quecksilber, welches auch zum Teil den inneren Hohlraum des Stahlcylinders B anfüllt; letzterer enthält über dem Quecksilber Wasser, welches durch die Röhre TU mit der Pumpe in Verbindung steht. Die Röhre T ist von Wasser oder einem Kältegemisch und aufserdem von einer Glasglocke umgeben. Setzt man die Pumpe in Bewegung, so wird das Wasser in den Cylinder B getrieben, das Quecksilber steigt in der Röhre T und komprimiert das Gas. Auf diese Weise läfst sich CO_2 leicht bei Zimmertemperatur kondensieren. Bei plötzlicher Druckverringerung erstarrt ein Teil der flüssigen CO_2.

Fig. 179.

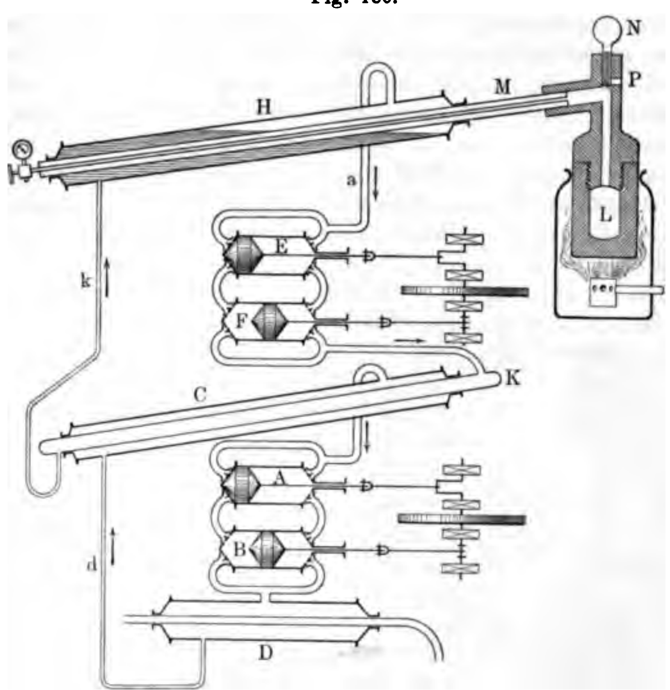


Bei späteren Konstruktionen verlängerte Cailletet die Röhre T, indem er sie zunächst horizontal (s. Fig. 179) und dann vertikal nach unten bog; dieser vertikale Teil wurde dann in die Kältemischung gesetzt. Ferner ersetzte Cailletet die Pumpe durch einen mit Wasser gefüllten Cylinder; in das Wasser drang, durch Drehung eines mit Griffen versehenen Rades, langsam ein Kolben ein. Der Druck wurde durch besondere Manometer gemessen.

Im Dezember 1877 stellte Cailletet Versuche mit CO und O_2 bei -30^0 und einem Drucke von 300 Atmosphären an; die Gase kondensierten sich aber nicht zu Flüssigkeit. Bei plötzlicher Druckverminderung bildete sich jedoch in der Röhre T Nebel, auch waren kleine Flüssigkeitstropfen an der Wandung der Röhre zu bemerken. Cailletet hat ferner die Bildung ähnlicher Nebel bei seinen Versuchen

mit Luft, mit N_2 und mit H_2 wahrgenommen. Es gelang ihm somit zweifellos, den Übergang dieser Gase in den flüssigen Zustand zu demonstrieren, deren Spuren allerdings nur sehr kurze Zeit beobachtet werden konnten. Im Jahre 1882 umgab Cailletet die mit dem zu untersuchenden Gase gefüllte Röhre mit flüssigem Äthylen (C_2H_4),

Fig. 180.



welches eine Temperatur von etwa — 102° giebt. Hierbei wurde der Übergang von O_2 in den flüssigen Zustand bereits sehr gut wahrnehmbar.

Der Cailletetsche Apparat ist von Ogier, Ilosvay, Ansdell, Hautefeuille und Chappuis u. a. benutzt worden. Ogier kondensierte Siliciumwasserstoff bei — 1° und 100 Atm., bei — 5° und 70 Atm. und bei — 11° und 50 Atm. Ansdell untersuchte die Kondensation von HCl und Acetylen (C_2H_2). Hautefeuille und Chappuis kondensierten ein Gemisch von Sauerstoff und Ozon bei 125 Atm. und — 100°, wobei sie flüssiges C_2H_2 zur Abkühlung verwandten. Das Ozon kondensierte sich zu einem Tropfen von blauer Färbung. Ilosvay kondensierte COS.

Pictet benutzte bei seinen ersten Arbeiten (1877) einen komplizierten Apparat, dessen Teile in Fig. 180 schematisch dargestellt sind. Die Pictetsche Methode fällt im wesentlichen mit der ersten

Faradayschen zusammen. Das zu untersuchende Gas wurde in dem dickwandigen Gefäfse *L* erzeugt, in welchem chlorsaures Kali bei Versuchen mit Sauerstoff und ameisensaures Kali mit Ätzkali bei Versuchen mit Wasserstoff, erhitzt wurde. Das zu untersuchende Gas komprimierte sich von selbst in der Röhre *M*, da aus *L* immer neue Gasmengen zuströmten. Die Kompression war von starker Abkühlung begleitet, welche durch zwei ununterbrochene Kreisprozesse hervorgerufen und unterhalten wurde. Die Röhre *M* war von einer anderen Röhre umschlossen, welche flüssige CO_2 enthielt; letztere verdampft rasch und kontinuierlich, da die Pumpe *E* das Gas aus *M* herauspumpt und nach *F* treibt, von wo die Pumpe *F*, welche gemeinsam mit *E* wirkt, das Gas in die Röhre *K* treibt, in welcher CO_2 flüssig wird und durch die Röhre *k* nach *H* zurückgetrieben wird. Behufs Kondensation von CO_2 in der Röhre *K* wird in dieser Röhre eine Abkühlung mittels flüssiger SO_2 in der *K* umgebenden Röhre *C* bewirkt. Hier wird nun dieselbe Manipulation mit SO_2, welche im System *KH* mit CO_2 vorgenommen wurde, wiederholt. Die Pumpe *A* saugt SO_2 aus *C* (demzufolge flüssiges SO_2 in *C* rasch verdampft und erkaltet) und treibt es nach *B*, von wo die Pumpe *B* dasselbe in das Gefäfs *D* treibt, in welchem es unter der Einwirkung des Druckes und der Abkühlung durch einen Strahl kalten Wassers kondensiert und dann durch die Röhre *d* nach *C* zurückgetrieben wird. Die Temperatur des flüssigen SO_2 sinkt in *C* bis auf -70^0; die Temperatur in *H* erreicht -130^0. Als Pictet kohlensaures Gas durch Stickoxydul (N_2O) ersetzte, sank die Temperatur in *H* auf -140^0.

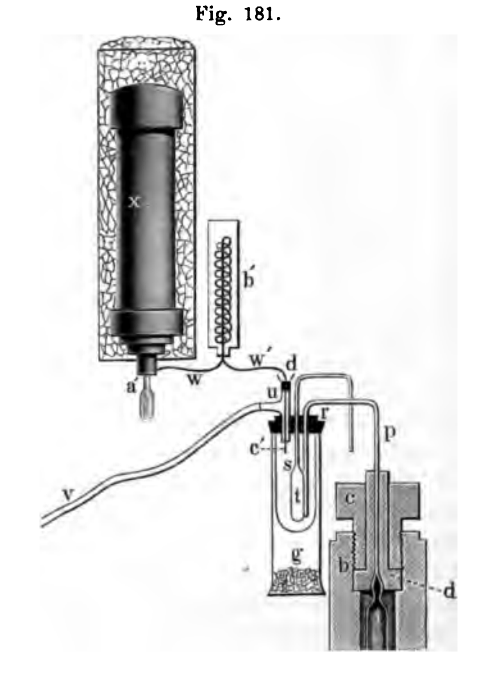
Durch Öffnen des Hahnes am linken Ende der Röhre *M* liefs Pictet das kondensierte und erkaltete Gas heraus. Hierbei beobachtete er einen Strahl flüssigen Sauerstoffs. Er behauptet auch einen blauen Strahl flüssigen Wasserstoffs gesehen zu haben, welcher rasch verschwand, beim Aufschlagen auf die Diele aber einen metallischen Klang gab. Es läfst sich indes jetzt mit Sicherheit sagen, dafs unter den Bedingungen, bei denen Pictet seine Versuche anstellte, jene Wahrnehmung nicht möglich war.

Späterhin richtete Pictet in Berlin das „Laboratorium für niedrige Temperaturen“ ein, in welchem die Kondensation von Gasen in grofsem Mafsstabe betrieben wird. Ein ähnliches Laboratorium ist von Kammerlingh-Onnes in Leyden errichtet worden. Pictet benutzte, wie man aus einer Beschreibung von Altschul sieht, dieselbe Methode, welche oben dargelegt ist; zur Abkühlung der Rezipienten verwandte er aber andere Gase. Der erste Kreisprozefs vollzog sich nicht mit flüssiger SO_2, sondern mit „Pictetscher Flüssigkeit“, welche nach Angabe von Pictet aus einer Mischung von 64 Gewichtsteilen SO_2 und 44 Teilen CO_2 besteht. Diese Mischung ist von Blümke studiert worden; sie läfst sich viel leichter kondensieren als CO_2. Bei

0^0 kondensiert sie sich bei einem Drucke von 1,76 Atm. (SO_2 bei 1,51 Atm., CO_2 bei 38,5 Atm.). Die Dämpfe der Pictetschen Flüssigkeit werden mit kaltem Wasser abgekühlt, bei 2 Atm. verflüssigt und in eine Röhre getrieben, aus der die Dämpfe der Flüssigkeit kontinuierlich ausgepumpt werden. Hierbei kühlt sich diese bis zu -80^0 ab. Der zweite Kreisprozefs wird durch Stickoxydul vollzogen, welches sich bei -80^0 und unter dem Drucke von 10 bis 12 Atm. kondensiert und durch eigene Verdampfung die Temperatur -135^0 ergiebt. Der dritte Kreisprozefs vollzieht sich durch flüssige Luft, dessen kritische Temperatur indes -140^0 beträgt, weshalb die Verflüssigung der Luft nach dieser Methode zweifelhaft erscheint.

Kammerlingh-Onnes benutzte folgende drei Kreisprozesse: im ersten wird Chlormethyl benutzt, welches einer schnellen Verdampfung ausgesetzt und dabei bis -70^0 abgekühlt wird; im zweiten wird Äthylen verflüssigt und durch schnelles Verdampfen bis -140^0 abgekühlt. Diese Temperatur genügt, um unter entsprechendem Druck Sauerstoff flüssig zu machen.

Fig. 181.



Nach Cailletet und Pictet haben sich zuerst Wroblewski und Olszewski mit der Verflüssigung der Gase beschäftigt.

Im Jahre 1883 erschien die erste Arbeit von Wroblewski und Olszewski, welche späterhin unabhängig voneinander ihre Untersuchungen fortsetzten (Wroblewski starb im Jahre 1886). Der von ihnen bei ihren ersten Arbeiten benutzte Apparat stellt einen abgeänderten Cailletetschen Apparat dar; als Kühlmittel diente flüssiges Äthylen, welches bei niedrigem Drucke verdampft. Dieser Apparat ist in 181 abgebildet. Bei ihm bildet *bcd* den oberen Teil der Cailletetschen Pumpe; die Glasröhre *p* ist zweimal unter einem rechten Winkel gebogen, das Ende derselben liegt im Inneren der Glasglocke *s*, welche sich im Glascylinder *g* befindet; letzterer enthält Chlorcalcium, welches zum Austrocknen der in ihm befindlichen Luft dient. In *s* befindet sich das Reservoir *t* eines Wasserstoffthermo-

meters; die Röhre *uv* verbindet *s* mit der Saugpumpe. Durch den Pfropfen *d* geht eine dünne Kupferröhre *w' c'*, welche zum Eingiefsen des flüssigen Äthylens dient; letzteres ist im Cylinder *x*, welcher von einem Gemisch von Schnee oder Eis mit Kochsalz umgeben ist, enthalten. Öffnet man den Hahn *a'* (s. Fig. 181); so strömt das flüssige Äthylen durch das von einem Gemisch aus fester CO_2 und Äther umgebene Schlangenrohr *b'* und gelangt dann in das Gefäfs *s*, in dem es verdampft. Wenn in *s* der Druck 25 mm beträgt, so fällt seine Temperatur bis auf — 136°; bei einem Druck von 10 mm ergab sich eine Temperatur von — 152°. Sauerstoff kondensierte sich leicht zu Flüssigkeit bei einer Temperatur von etwa — 130° und einem Druck von 20 Atmosphären. Er bildete eine leicht bewegliche, schwach bläuliche Flüssigkeit; die kritische Temperatur desselben ist — 118°, die Dichtigkeit war bei — 130° und 27 Atm. ungefähr 0,9. Stickstoff, Luft und CO liefsen sich in dem beschriebenen Apparate nicht kondensieren.

Wroblewski ging dann noch weiter, indem er siedenden Sauerstoff als Kühlmittel anwandte. Für diesen Zweck konstruierte er einen derartigen Apparat, dafs er den Druck im Gefäfse erniedrigen konnte, in welchem flüssiger Sauerstoff nach der soeben beschriebenen Methode gewonnen wurde. Sauerstoff siedete unter atmosphärischem Drucke bei — 181,5°; bei einem Drucke von 20 mm sank die Temperatur bis — 200,4°. Eine Erstarrung des Sauerstoffs liefs sich nicht wahrnehmen. In siedendem Sauerstoffe gelang es, Stickstoff und Kohlenoxyd zu kondensieren.

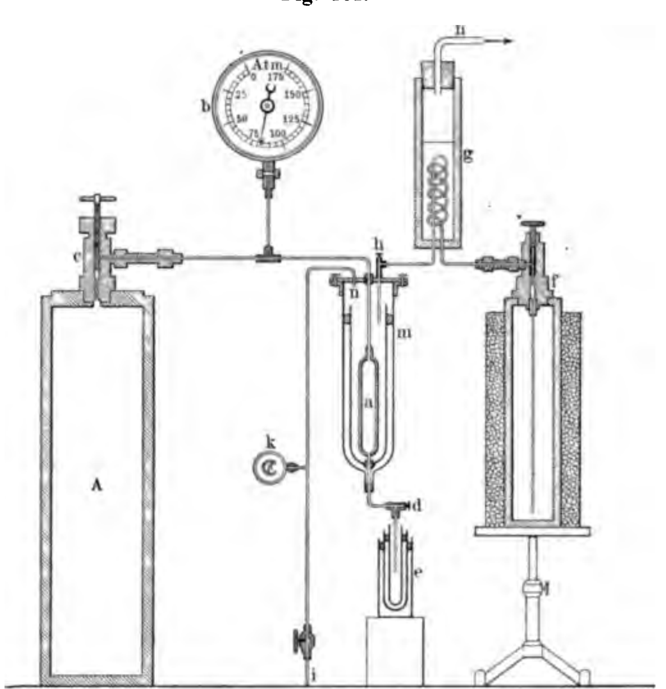
Die kritische Temperatur des Stickstoffs ist nach Wroblewski — 146°, die des Kohlenoxyds — 141°; Stickstoff siedet unter einem Drucke von 740 mm bei — 194°, bei 60 mm Druck beträgt der Siedepunkt — 204°. Bei dieser Temperatur erstarrt Stickstoff (Wroblewski); unter einem Druck von 40 mm kühlt er sich bis auf — 206° ab. Die Dichte des flüssigen Stickstoffs in der Nähe der kritischen Temperatur ist ungefähr 0,4. Kohlenoxyd siedet unter einem Druck von 735 mm bei — 190°; bei — 199° und unter einem Druck von 90 mm erstarrt Kohlenoxyd; bei 40 mm Druck ist die Temperatur desselben — 201,6°.

Nach Olszewski beträgt die kritische Temperatur des Methans (CH_4) — 81,8°; der Siedepunkt desselben — 164°; bei — 185,8° erstarrt Methan. Die kritische Temperatur von Stickoxyd ist — 93,5°; der Siedepunkt — 153,6°, der Erstarrungspunkt — 167°.

Olszewski findet, dafs Stickstoff nicht bei — 203°, wie dies Wroblewski fand, sondern bei — 214° erstarrt. Wenn Stickstoff bei dem niedrigen Drucke von 4 mm verdampft, kühlt er sich bis auf — 225° ab. Für Kohlenoxyd fand er den Erstarrungspunkt — 207° unter dem Drucke von 100 mm. Sauerstoff erstarrt nicht bei — 211°. Um gröfsere Mengen flüssigen Sauerstoffs oder flüssiger Luft zu er-

halten, welche als Kühlmittel für andere Gase dienen sollen, benutzt **Olszewski** den in Fig. 182 abgebildeten Apparat. Der Sauerstoff (oder Luft) befindet sich im Reservoir *A* unter einem Drucke von 100 Atm.; von hier wird er in das eiserne Gefäſs *a* gelassen, welches von flüssigem, im syphonartigen Gefäſse *f* befindlichen Äthylen umgeben ist; das Gefäſs *f* ist von einem Gemisch aus Eis und Kochsalz umgeben. Das Äthylen geht aus *f* zunächst durch ein Schlangenrohr,

Fig. 182.



welches in *g* von einem unter niedrigem Drucke befindlichen Gemisch von fester Kohlensäure und Äther umgeben ist; die Röhre *n* führt zur Luftpumpe. Flüssiges Äthylen siedet in *m* unter niedrigem Druck, welcher mit Hülfe einer Pumpe erzeugt wird, die die Äthylendämpfe durch die Röhre *n i* herauspumpt; *b* und *k* sind die Manometer. Der flüssige Sauerstoff oder die flüssige Luft wird mittels des Hahnes *d* in das mit dreifachen Wänden versehene Gefäſs *e* herausgelassen.

Es gelang **Wroblewski** nicht, **Wasserstoff** zu kondensieren; er versuchte die kritische Temperatur dieses Gases theoretisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck untersuchte er das Volumen und den Druck des Wasserstoffs bei den vier Temperaturen: $+100^0$, $\pm 0^0$, $-103{,}5^0$ (siedendes Äthylen) und $-182{,}45^0$ (siedender Sauerstoff).

Diese (erst nach seinem Tode veröffentlichten) Beobachtungen lieferten folgende Zustandsgleichung des Wasserstoffs:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{d}{\alpha^T v^2},$$

wo R, b, d, α Konstanten sind. Weiter unten werden wir sehen, wie man hieraus die kritische Temperatur erhält; sie erwies sich gleich — 240,4⁰. Die theoretischen Untersuchungen von L. Natanson ergaben die kritische Temperatur — 234⁰ und den Siedepunkt — 244⁰. Fast gleichzeitig (1895) gelang es Olszewski, diese Temperaturen experimentell zu bestimmen. Er kondensierte Wasserstoff bis 190 Atm. und kühlte ihn bis — 211⁰ in siedendem Sauerstoff ab. Bei Verringerung des Druckes nahm er wahr, dafs bei 20 Atm. die ganze Masse siedete. Er mafs die Temperatur mittels eines Platindrahtes, dessen Widerstand als Mafs der Temperatur diente, und fand, dafs die kritische Temperatur des Wasserstoffs — 234,5⁰ betrug. Auf die nämliche Weise bestimmte er den Siedepunkt des Wasserstoffs unter atmosphärischem Drucke zu — 243,5⁰. Beide Zahlen kommen den von Natanson vorhergesagten nahe. Die Versuche von Dewar (1898) und von Travers und Jaquerod (1902) werden wir weiter unten erwähnen.

Für Argon fand Olszewski (1895) die kritische Temperatur — 121⁰, den Siedepunkt — 186,9⁰. Die Dichte ist etwa 1,5. Bei einem Drucke, der niedriger als der atmosphärische ist, und bei der Temperatur — 189,6⁰ erstarrt Argon. Für die Dichte flüssigen Sauerstoffs beim Siedepunkt (— 181,6⁰) fand er 1,124, für Stickstoff (bei — 194,4⁰) 0,885.

Die weiteren Arbeiten auf diesem Gebiete knüpfen sich vor allem an die Namen von Dewar, Travers und Jaquerod, Hampson und Tripler. Der erste Platz unter den Entdeckern neuer Methoden zur Verflüssigung der Gase gebührt aber Linde, der durch die Konstruktion seiner berühmten Maschine die ganze Frage in neue Bahnen leitete.

Wir wollen nun zuerst einige Ergebnisse der experimentellen Forschung anführen und dann erst die neueren Apparate beschreiben.

Moissan und Dewar erhielten (1897) flüssiges Fluor, indem sie dieses Gas in ein durch flüssigen Sauerstoff abgekühltes Glasgefäfs einführten. Bei ungefähr — 185⁰ verwandelt sich Fluor in eine gelbliche Flüssigkeit, deren Dichte 1,14 ist. Bei so niedriger Temperatur greift Fluor Glas nicht an. Im Jahre 1903 erschien eine äufserst interessante Arbeit von Moissan und Dewar. Sie fanden erstens, dafs flüssiges Fluor bei — 187⁰ mit S, Se, P, As, CaO und $C_{14}H_{10}$ (Anthracen) chemisch reagiert; ferner fanden sie, das Fl bei — 223⁰ fest wird. Als sie nun festes Fluor bei — 252.5⁰ mit flüssigem Wasser-

stoff in Berührung brachten, verbanden sich die beiden Körper, wobei eine äufserst heftige Explosion erfolgte. Man hatte bisher geglaubt, dafs bei so tiefen Temperaturen alle chemischen Reaktionen aufhören. Für die meisten Reaktionen ist dies thatsächlich der Fall. So wird z. B. Na bei tiefen Temperaturen von HCl nicht angegriffen. Später fanden Moissan und Chavanne (1905), dafs festes Methan bei — 187° ebenfalls mit flüssigem Fluor mit heftiger Explosion reagiert. Sie bestimmten den Siedepunkt des Methans zu — 164° und den Schmelzpunkt zu — 187°.

Bei den Versuchen von Wroblewski und Olszewski, besonders aber des letzteren, hatte, wie wir sahen, unzweifelhaft eine Verflüssigung von Wasserstoff stattgefunden; doch war es nicht gelungen, flüssigen Wasserstoff in gröfseren Mengen und während längerer Zeit zu erhalten. Dies gelang zuerst im Frühjahr 1898 Dewar, indem er Wasserstoff auf 180 Atm. komprimierte und durch siedende Luft bis auf — 205° abkühlte. Das Gas wurde durch ein Rohrgewinde geleitet, worauf es in einen unterhalb — 200° abgekühlten Raum ausströmte und sich dabei stark ausdehnte. Hierbei nun bildete sich in gröfseren Mengen flüssiger Wasserstoff. Die Dichte desselben ist gleich 0,07. Im nächsten Jahre (1899) bestimmte Dewar die Siedetemperatur des flüssigen Wasserstoffs unter normalem Druck zu — 252,0° (21,0° abs.).

Indem Dewar den äufseren Druck auf etwa 30 mm erniedrigte, gelang es ihm, einen Teil des Wasserstoffs in den festen Zustand überzuführen; er fand den Schmelzpunkt des Wasserstoffs gleich — 257° (16° abs.). Neuere Versuche von Travers und Jaquerod (1903) zeigten aber, dafs der Schmelzpunkt bei — 258,9° (14,1° abs.) liegt. Der feste Wasserstoff bildet eine durchsichtige, glasartige Masse, hat also nicht das Aussehen eines Metalles. Travers (1904) findet, dafs der feste Wasserstoff sich im kristallinischen Zustande befindet. In letzter Zeit war es wiederum Olszewski, der sich viel mit der Verflüssigung des Wasserstoffs beschäftigt hat.

Die latente Verdampfungswärme des Wasserstoffs ist gleich 200, die Schmelzwärme nicht gröfser als 16.

Von neueren Arbeiten erwähnen wir noch die von Fischer und Alt (1902), welche den Siedepunkt des Stickstoffs unter normalem Druck gleich — 195,57° und den Erstarrungspunkt gleich — 210,57° fanden.

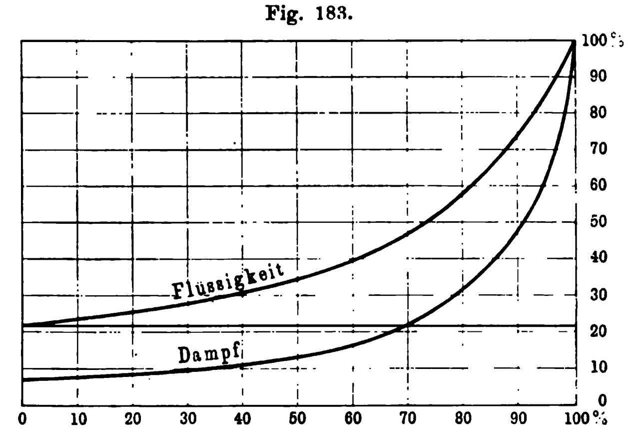
Die Verflüssigung des Ozons durch Hautefeuille und Chappuis (1882) mit Hülfe des Cailletetschen Apparates erwähnten wir bereits S. 681. Olszewski (1889) bestimmte den normalen Siedepunkt des Ozons zu — 106°. Spätere Versuche von Troost (1898) zeigten aber, dafs derselbe bei — 119° liegt.

Flüssiges Acetylen läfst sich bei — 80° beliebig lange aufbewahren. Bei höherer Temperatur ist dasselbe in hohem Grade

explosiv; sein normaler Siedepunkt ist — 83,8°. Die Verwendung desselben in geschlossenen Stahlgefäfsen (Pictet 1895 und 1896) mufste als zu gefährlich aufgegeben werden.

Viele Forscher haben sich mit dem Studium der Eigenschaften flüssiger Luft beschäftigt. Da der Siedepunkt des Stickstoffs tiefer liegt als der des Sauerstoffs, so verdampft der Stickstoff aus der flüssigen Luft schneller als der Sauerstoff; während des Verdampfens wird die flüssige Luft daher immer reicher an Sauerstoff. Zugleich wächst das specifische Gewicht der flüssigen Luft, nach den Untersuchungen von Ladenburg und Krügel, von etwa 0,88 bei 20,9 Proz. bis 1,112 bei 93,6 Proz. Sauerstoff. Die allmähliche Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Luft und ihres Dampfes während des Verdampfens ist von Linde, Baly (1900), Grusinoff (1900), Fischer und Alt (1902) und von Claude (1903) untersucht worden. Der Dampf enthält stets viel weniger Sauerstoff als die Flüssigkeit.

Fig. 183.



Linde hat die Resultate seiner Untersuchung in Fig. 183 graphisch dargestellt. Die flüssige Luft soll am Anfang normale Zusammensetzung haben, d. h. 20,9 Proz. Sauerstoff enthalten. Die Abscissen bedeuten die verdampfte Flüssigkeit in Prozenten; die Kurven geben den Prozentgehalt an Sauerstoff in dem Rest der Flüssigkeit und im Dampf. Am Anfang enthält der Dampf nur etwa 8 Proz. Sauerstoff; wenn bereits 70 Proz. der Flüssigkeit verdampft ist, entspricht der Dampf erst der normalen Luft, während die Flüssigkeit bereits etwa 47 Proz. Sauerstoff enthält; enthält der Dampf 48 Proz., so enthält die Flüssigkeit bereits 74 Proz. Sauerstoff u. s. w.

Baly hat die Siedepunkte T für verschiedene flüssige Gemenge von O_2 und N_2 und die zugehörige Zusammensetzung des Dampfes bestimmt; seine Resultate sind in der auf folgender Seite stehenden interessanten Tabelle zusammengestellt.

T	Proz. O_2 in der Flüssigkeit	Proz. O_2 im Dampf	T	Proz. O_2 in der Flüssigkeit	Proz. O_2 im Dampf
77,54° abs.	0,00	0,00	84,5° abs.	69,31	40,45
78,0 „	8,10	2,18	85,0 „	72,27	44,25
78,5 „	15,25	4,38	85,5 „	75,10	48,17
79,0 „	21,60	6,80	86,0 „	77,80	52,19
79,5 „	27,67	9,33	86,5 „	80,44	56,30
80,0 „	33,35	12,00	87,0 „	82,95	60,53
80,5 „	38,53	14,78	87,5 „	85,31	64,85
81,0 „	43,38	17,66	88,0 „	87,60	69,58
81,5 „	47,92	21,22	88,5 „	89,82	74,37
82,0 „	52,17	23,60	89,0 „	91,98	79,45
82,5 „	55,94	26,73	89,5 „	94,09	84,55
83,0 „	59,55	29,95	90,0 „	96,15	89,80
83,5 „	62,93	33,35	90,5 „	98,16	95,10
84,0 „	66,20	36,86	90,96 „	100,00	100,00

Hier sind 77,54° abs. und 90,96° abs. die Siedepunkte von reinem Stickstoff und Sauerstoff.

Claude (1903) hat gezeigt, dafs bei der Verflüssigung der Luft die ersten Portionen, die erhalten werden, gegen 48 Proz. Sauerstoff enthalten; weiterhin sinkt der Sauerstoffgehalt bis zu dem normalen. In seiner zweiten Arbeit zeigte Claude, dafs es möglich ist, aus der Luft direkt eine Flüssigkeit zu erhalten, die aus fast reinem Sauerstoff besteht.

Fischer und Alt (1902) haben zuerst den Gedanken ausgesprochen, dafs man flüssige Luft als eine Lösung von Sauerstoff in flüssigem Stickstoff zu betrachten hat; Goldhammer (1904) hat die Richtigkeit dieses Gedankens bewiesen.

Es ist bis jetzt (März 1905) nicht gelungen, das Helium in flüssigen Zustand zu bringen. Olszewski komprimierte (1896) dieses Gas bis 140 Atm., kühlte es bis — 182,5° ab und verminderte dann plötzlich den Druck auf 1 Atm. Nach Formel (10) S. 543 läfst sich berechnen, dafs sich das Helium hierbei bis — 263,9° abkühlte. Eine Nebelbildung war indes im Momente der Ausdehnung nicht zu bemerken; die Siedetemperatur mufs also unter — 264° liegen. Im Frühling 1898 glaubte Dewar, dafs es ihm gelungen sei, das Helium zu verflüssigen, doch überzeugte er sich später, dafs die betreffende Beobachtung nicht richtig war. Ebensowenig gelang es anderen Forschern, ein Resultat zu erzielen. In neuester Zeit (1904) ist Dewar zu der Überzeugung gelangt, dafs die kritische Temperatur des Heliums nicht höher als etwa bei 6° bis 7° abs. (— 266°) liegen mufs.

Siede- und Erstarrungstemperatur — falls solche existieren — können also nur um wenige Grade über dem absoluten Nullpunkte liegen.

Ein aufserordentliches Interesse bieten die Erscheinungen, welche bei der Verflüssigung von Gasgemischen beobachtet werden. Hierher gehört vor allem folgende, von Cailletet (1880) zuerst beobachtete Erscheinung: Wird ein Gasgemisch isotherm zusammengedrückt, so verflüssigt sich zuerst ein Teil des Gemisches bei relativ nicht sehr hohem Druck; wird der Druck weiter erhöht, so verschwindet die Flüssigkeit bei einem anderen bestimmten Druck. Diese merkwürdige Erscheinung wird als retrograde Kondensation bezeichnet. Sie ist von Van der Waals, Andrews (nachgelassene Abhandlung, von Stokes 1886 veröffentlicht), besonders aber Caubet (1901, $CO_2 + SO_2$, $CH_3Cl + CO_2$, $CH_3Cl + SO_2$ und 1904, $CO_2 + N_2O$) untersucht worden. Wir ziehen es vor, diese Arbeiten in dem Kapitel über kritische Temperaturen zu betrachten.

Die Resultate von Untersuchungen über die Spannung der Gase im Zustande gesättigter Dämpfe werden wir im nächsten Kapitel anführen.

Wir gehen nun zur Beschreibung derjenigen Apparate über, die gegenwärtig zur Verflüssigung der Gase benutzt werden. Das neue Prinzip, auf welchem diese Apparate beruhen, ist ziemlich gleichzeitig und jedenfalls unabhängig voneinander im Jahre 1895 von Linde und von Hampson gefunden und beim Bau von Verflüssigungsapparaten angewandt worden; es ist dies das sogenannte Regenerativprinzip.

Wir haben gesehen (S. 546), dafs, wenn ein Gas ohne äufsere Arbeitsleistung sich ausdehnt, in demselben eine Temperaturänderung vor sich geht, welche von Joule und Thomson zuerst experimentell untersucht wurde. Bei den meisten Gasen, z. B. bei Luft, findet eine, wenn auch geringe Abkühlung statt. Wasserstoff erwärmt sich bei der Ausdehnung, wenn seine Temperatur höher ist als etwa $-80,5^0$ (nach Olszewski); bei noch tieferer Temperatur kühlt es sich ab wie die anderen Gase. Praktisch läfst sich die Ausdehnung ohne äufsere Arbeitsleistung dadurch erzeugen, dafs man das Gas unter hohem Drucke p_2 durch ein Rohr treibt, an dessen Ende es durch eine kleine Öffnung in eine Röhre eintritt, in welcher der geringere Druck p_1 herrscht. Die Abkühlung θ wird durch die Formel

$$\theta = n(p_2 - p_1)\left(\frac{273}{T}\right)^2$$

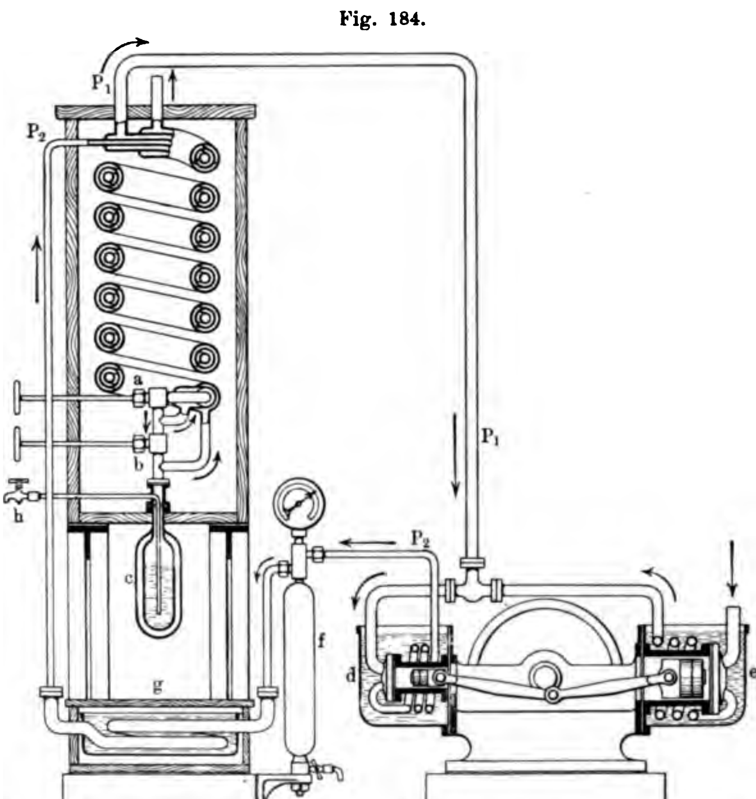
bestimmt, in welcher T die absolute Temperatur bedeutet und n von der Art des Gases abhängt. Für Luft ist

$$\theta = 0,276\,(p_2 - p_1)\,\frac{273^2}{T^2},$$

wenn p_1 und p_2 in Atmosphären ausgedrückt werden. Je tiefer die Temperatur der Luft ist, desto gröfser ist die Abkühlung derselben bei der Ausdehnung.

Auf dieser Abkühlung ist nun das Regenerativprinzip begründet. In Fig. 184 ist der Apparat von Linde im Durchschnitt dargestellt.

Fig. 184.



Der durch einen Motor getriebene Kompressor (doppelte Pumpe) saugt mit dem Cylinder *e* die Luft durch die Röhre $P_1 P_1$ aus dem Apparat und zugleich aus der Atmosphäre, und prefst sie in dem Cylinder *d* bei dem Druck von etwa $p_2 = 200$ Atm. durch die Röhre P_2 in den Apparat; der Cylinder *d* ist von kaltem Wasser umgeben. Die Luft (Spannung 200 Atm.) giebt im Cylinder *f* einen grofsen Teil des mitgerissenen Wassers ab und tritt zunächst in den Kühler *g*, der eine Mischung von Eis und Salz enthält. Die auf diese Weise getrocknete Luft tritt nun in den „Gegenstromapparat", dessen wesentlichsten Teil ein doppeltes Schlangenrohr bildet. Die Luft strömt durch das innere Rohr bis zu der bei *a* befindlichen Öffnung; hier dehnt es sich aus, so

dafs der Druck von 200 Atm. bis etwa 16 Atm. sinkt, und strömt durch das äufsere Rohr zurück bis zur Röhre $P_1 P_1$, und durch diese wieder zu dem Kompressor. Das ganze Schlangenrohr ist von sehr schlechten Wärmeleitern umgeben, die einen vertikalen Cylinder ausfüllen. Bei der Ausdehnung der Luft findet eine Abkühlung statt, und da ununterbrochen frische Luft zuströmt, so findet also in dem untersten Teile des erwähnten Cylinders ein beständiger Energieverbrauch statt. Die durch das äufsere Rohr zurückströmende Luft kühlt die ihr entgegenkommende, durch das innere Rohr fliefsende Luft ab. Wichtiger aber ist die Abkühlung der ganzen inneren Masse des Cylinders, welche den unteren Teil des Schlangenrohres umgiebt. Die Temperatur der Luft, welche das untere Ende der inneren Röhre erreicht, sinkt immer tiefer und kühlt sich bei der Ausdehnung immer weiter ab, bis schliefslich eine Temperatur erreicht wird, bei welcher die Luft unter dem Druck von 16 Atm. flüssig wird. Die flüssige Luft sammelt sich in dem doppelwandigen Gefäfs c und kann durch den Hahn h herausgelassen werden. Auf weitere Einzelheiten in der Beschreibung des Apparates wollen wir uns nicht einlassen.

Wie erwähnt, hat Hampson etwa gleichzeitig mit Linde einen auf demselben Prinzip beruhenden Apparat gebaut. Unzweifelhaft später haben dann Dewar und Tripler ebenfalls das Regenerativprinzip benutzt und Apparate gebaut, mit denen sie Luft verflüssigten. In dem Apparate von Dewar (Dez. 1895) wird die Luft zuerst durch flüssige Kohlensäure bis -80^0 abgekühlt und dann erst dem Regenerationsprozefs unterworfen. Endlich hat Olszewski (1903) zwei Apparate beschrieben, von denen der erste wesentlich aus einem Kühler und einer Kombination zweier Hampsonscher Apparate besteht; derselbe giebt flüssige Luft bereits in fünf Minuten, nachdem er in Thätigkeit gesetzt wurde. Der zweite kleinere Apparat dient zu Vorlesungszwecken.

Mit den bisher beschriebenen Apparaten läfst sich Wasserstoff aus dem oben angegeben Grunde nicht verflüssigen. Dewar hat, wie erwähnt, zuerst (1898) gröfsere Mengen von Wasserstoff verflüssigt. Er leitete das Gas bei etwa 200 Atm. Druck zuerst durch ein von flüssiger Kohlensäure umgebenes Rohr, wobei es bis -80^0 abgekühlt wurde; eine zweite Abkühlung bis -205^0 wurde durch flüssige Luft erreicht. Hierauf trat das Gas in ein Schlangenrohr, an dessen Ende es sich bis zum Atmosphärendruck ausdehnte, wobei ein Teil des Wasserstoffs flüssig wurde. Am 10 Mai 1898 erhielt er auf diese Weise zum erstenmal 20 ccm flüssigen Wasserstoffs.

Im Jahre 1901 hat Travers einen Apparat zur Verflüssigung des Wasserstoffs ausführlich beschrieben; auch hier findet zuerst Abkühlung durch flüssige Kohlensäure und flüssige Luft, und dann erst

die Entspannung des Gases statt. Endlich hat Olszewski (1902) zwei Apparate zur Verflüssigung des Wasserstoffs beschrieben; besonders der zweite zeichnet sich durch Einfachheit und schnelle Wirkung aus. Die Vorkühlung wird nur durch flüssige Luft erzeugt.

In allen bisher erwähnten Apparaten von Linde, Hampson, Dewar, Olszewski u. s. w. findet die letzte Abkühlung des Gases durch Expansion ohne äufsere Arbeitsleistung statt, also auf Grund der von Joule und Thomson studierten Erscheinung. Im Jahre 1902 hat Claude zuerst einen Apparat beschrieben, in welchem die Expansion des Gases mit äufserer Arbeitsleistung erfolgt. Dieser neue Apparat giebt etwa 1 Liter flüssige Luft pro Pferdekraft und Stunde. Inwieweit derselbe sonst vorteilhaft ist, läfst sich noch nicht entscheiden.

Zur Aufbewahrung flüssiger Gase dienen die sogenannten Dewarschen Gefässe. Es sind dies doppelwandige, cylindrische oder kugelförmige Glasgefäfse. Der Zwischenraum ist luftleer und die Innenwände versilbert. Auf diese Weise wird die Erwärmung durch Leitung und Strahlung aufserordentlich verringert, so dafs z. B. flüssige Luft in solchem Gefäfs mehrere Tage lang aufbewahrt werden kann.

In der hier folgenden Tabelle sind die kritischen Temperaturen, die kritischen Drucke, die Siedepunkte bei normalem Druck und die Schmelztemperaturen zusammengestellt. Wo mehrere Zahlen angegeben sind, entspricht die zweite Zahl neueren Untersuchungen. Die Siedetemperatur der flüssigen Luft ist in Klammern gesetzt, da sie von ihrer augenblicklichen Zusammensetzung abhängt.

Substanz	Kritische Temperatur	Kritischer Druck (Atmosphären)	Siedepunkt (bei 760 mm)	Schmelzpunkt
Helium	Nicht über 6° abs. (— 267°)	—	—	—
Wasserstoff	— 242,0 (31 abs.)	20,0	— 252,5 (20,5° abs.)	— 257,0 (16° abs.) Dewar; — 258,9 (14,1 abs.) Travers u. Jaquerod
Luft	— 140,0	39,0	(191)	—
Stickstoff	— 146,0	35,0	— 195,5; — 195,67	— 210,5
Sauerstoff	— 118,0	50,8	— 182,8	— 227,0
Argon	— 121,0	50,6	— 187,0	gegen — 190,0
Neon	unter — 213,0	—	über — 248,0; gegen — 239,0	gegen — 252,6

Substanz	Kritische Temperatur	Kritischer Druck (Atmosphären)	Siedepunkt (bei 760 mm)	Schmelzpunkt
Krypton	— 62,0	41,0(?)	— 152,0	— 169,0
Xenon	+ 15,0	43,0(?)	— 109,0	— 140,0
Ozon	—	—	— 119,0	—
Fluor	— 120,0(?)	40,0(?)	— 187,0	— 223,0
CO	— 141,0	36,0	— 190,0	— 207,0
CH_4	— 95,5	50,0	— 164,0	— 185,0
NO	— 93,5	71,2	{ — 153,6 — 142,4	— 167,0 — 150,0
N_2O	— 35,4	75,0	— 87,9	— 115,0
C_2H_4	+ 10,0	51,7	— 102,5	— 169,0
CO_2	+ 31,0	75,0	— 78,0	— 65,0
Äthan, C_2H_6	+ 34,0	45,0	— 85,4	— 171,4
Propan, C_3H_8	+ 97,0	44,0	— 45,0	—
Acetylen, C_2H_2	+ 37,5	68,0	— 83,8	—
HCl	+ 51,3	86,0	— 35,0	— 116,0
NH_3	+ 130,0	115,0	— 33,7	— 77,0
C_2N_2	+ 124,0	61,7	— 21,0	— 34,4
SH_2	+ 100,2	92,0	— 61,8	— 85,0
Chlor	+ 141,0	83,9	— 36,6	— 102,0
SO_2	+ 155,4	78,9	— 8,0	— 76,0
CS_2	+ 271,8	74,5	+ 46,0	— 112,0
BFl_3	—	—	— 101,0	— 127,0
$SiFl_4$	— 1,5	50,0	— 65,0 (1810 mm)	— 77,0
Alkohol	+ 244,0	62,7	+ 78,1	— 130,0
Chloroform	+ 260,0	54,0	+ 61,0	— 71,0
Äther	+ 194,4	35,6	+ 34,9	— 117,6
Toluol, C_7H_8	+ 320,8	—	+ 110,0	— 94,2
Fluorwasserstoff	—	—	—	— 92,3
Phosphorwasserstoff	—	—	— 85,0	— 133,0
Arsenwasserstoff	—	—	— 55,0	— 119,0

§ 7. **Verdampfung fester Körper.** Feste Körper können in der Weise in den gasförmigen Zustand übergehen, dafs eine flüssige Zwischenphase entweder nicht zu bemerken ist oder thatsächlich fehlt. Den umgekehrten Übergang nennt man Sublimation. Es ist sehr möglich, dafs alle festen Körper beständig verdampfen, indem sie Moleküle, wenngleich in minimalen Mengen, an ihren Oberflächen frei werden lassen. Als indirekter Beweis für die Existenz von Dampf, welcher feste Körper umgiebt, kann der Geruch dienen, der vielen festen Körpern eigen ist. Zenghelis (1904) hat gezeigt, dafs selbst die sehr schwer schmelzbaren Metalloxyde verdampfen. Er hing in

geschlossenem Gefäfs Blattsilber über die zu untersuchenden Oxyde und fand, dafs sich im Laufe der Zeit an den Blattspitzen Legierungen bildeten, dafs das Silber also von den Dämpfen der Oxyde angegriffen wurde. Der Druck p' des die festen Körper umgebenden Dampfes, wenn von einem solchen überhaupt die Rede sein kann, ist bei gewöhnlicher Temperatur für die weitaus gröfste Zahl der Körper sehr gering. Bei hohen Temperaturen, z. B. im elektrischen Ofen (Bd. IV), verdampfen sogar solche Körper wie Kohle, Kieselsäure und Magnesia. Kahlbaum, dem es zuerst gelungen ist, eine ganze Reihe von Metallen einer Destillation zu unterwerfen, hat hierbei vielfach auch eine Sublimation beobachtet, wobei die Dämpfe einiger Metalle sich direkt in fester und zwar krystallinischer Form niederschlugen; solche Krystalle wurden erhalten aus Cu, Fe, Ag, Mg, Au, Zn, Cd, Bi, Pb.

Bei höheren Temperaturen kann der Dampfdruck p' fester Körper eine mefsbare Gröfse werden. So ist es zuerst Ramsay und Young gelungen, den Dampfdruck des Kampfers zu messen. Später ist der Dampfdruck verschiedener fester Körper noch von Arctowski, Allen (1900), Stelzner (1901), Niederschulte (1903), Speranski (1903), Küster (1905) u. a. gemessen worden. Die Arbeiten über den Dampfdruck des Eises werden wir gesondert betrachten. Allen untersuchte den Dampfdruck von Kupfer und Naphtalin, Stelzner von Kampfer, Naphtalin, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, Jod, arseniger Säure, Salicylsäure, Anthracen, Anthrachinon und Hydrochinon, Niederschulte von denselben Stoffen und von Hg_2Cl_2.

Für den Dampfdruck p' des Kampfers fanden

t^0	Allen mm	Niederschulte mm
30°	0.24	0,26
70	6,41	6,50

Stelzner giebt folgende Werte:

$t =$	97,4°	116,7°	135°	155°	175°	195°	205°
$p' =$	21,7	47,3	90,0	192,5	349,0	556,1	707,4 mm

Der Dampfdruck des Naphtalins ist bei 35° etwa 0,2 mm, bei 55° etwa 1,2 mm und bei 75° erst 5,4 mm. Der Dampfdruck des Jods ist gleich:

$t =$	0°	20°	40°	60°	80°	100°	120°
$p' =$	0,01	0,25	1,16	4,42	15,9	47,5	116,5 mm

$t =$	140°	160°	180°
$p' =$	231,5	412,2	687,2 mm

Für den Dampfdruck der Quecksilbersalze führen wir einige Zahlen von Stelzner und Niederschulte an:

	$HgCl_2$ mm	$HgBr_2$ mm	HgJ_2 mm	Hg_2Cl_2 mm
100°	0,10	0,09	0,023	0,009
140	1,35	1,33	0,45	0,038
180	9,80	9,80	3,51	0,45
220	55,5	54,1	21,1	—

Speranski bestimmte den Dampfdruck von Naphtalin (6,44 mm bei 80°) und von festen Lösungen des β-Naphtols in Naphtalin. Auch Küster studierte feste Lösungen. Zu diesen interessanten Arbeiten werden wir im letzten Kapitel zurückkehren.

Die Verdampfung fester Körper kann man bei Temperaturen, die höher als der Schmelzpunkt sind, beobachten, wenn sich der Körper unter sehr geringem Druck befindet und die entstehenden Dämpfe rasch abgeleitet werden, z. B. wenn der Körper sich unter der Glocke einer kontinuierlich arbeitenden Luftpumpe befindet. Carnelley hat gezeigt, dafs Eis unter solchen Umständen rasch verdampft. In diesem Falle ist die flüssige Phase nicht wahrnehmbar, denn jedes geschmolzene Eisteilchen verdampft unverzüglich. Aber auch unter 0° ist das Eis von Dampf umgeben, dessen Druck vollkommen mefsbar ist; er beträgt bei — 10° noch ungefähr 2 mm.

Die allgemeinen Formeln (14, 15, 16) S. 601, welche wir für den Übergang einer Substanz aus dem einen Zustande in den anderen entwickelt haben, sind offenbar auch auf den Fall des Übergangs aus dem festen in den gasförmigen Zustand anwendbar. Wir führen nun folgende Bezeichnungen ein: ϱ latente Verdampfungswärme der Flüssigkeit, ϱ' latente Schmelzwärme, σ specifisches Volumen des gesättigten Dampfes über der Flüssigkeit, σ' specifisches Volumen des gesättigten Dampfes über dem festen Körper, s specifisches Volumen der Flüssigkeit, s' specifisches Volumen des festen Körpers, p Dampfdruck über der Flüssigkeit, p' Dampfdruck über dem festen Körper. Die latente Verdampfungswärme des festen Körpers ist offenbar gleich $\varrho + \varrho'$. Unter der Voraussetzung, dafs die Flüssigkeit unterkühlt sein kann (S. 591), können wir die Drucke p und p' bei einer und derselben Temperatur T betrachten. Formel (16) ergiebt für die Verdampfung der Flüssigkeit

$$\varrho = AT(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} \quad \cdots\cdots \quad (48)$$

für die Verdampfung des festen Körpers

$$\varrho + \varrho' = AT(\sigma' - s')\frac{\partial p'}{\partial t} \quad \cdots\cdots \quad (48,a)$$

In Anbetracht der geringen Werte von s und s' im Vergleich zu σ und σ' können diese Gröfsen vernachlässigt oder mindestens $s' = s$

gesetzt werden. Dann erhält man für die Verdampfung des festen Körpers

$$\varrho + \varrho' = A\,T\,(\sigma' - s)\,\frac{\partial p'}{\partial t} \quad \cdots \cdots \quad (49)$$

Bei der Schmelztemperatur T_0 müssen wir haben $p = p' = p_0$ und $\sigma = \sigma' = \sigma_0$, denn bei dieser Temperatur existieren alle drei Phasen gleichzeitig, d. h. es kann sich im geschlossenen Raume unter gegenseitiger Berührung die feste, flüssige und dampfförmige Substanz befinden, wobei die letzte in gleicher Weise zu dem festen Körper und zur Flüssigkeit gehört; der Druck und das specifische Volumen der dampfförmigen Substanz ist $p = p' = p_0$, und $\sigma = \sigma' = \sigma_0$.

Bezüglich der Schmelztemperatur T_0, bei welcher gleichzeitig alle drei Phasen bestehen, die Drucke p und p' aber, sowie auch die specifischen Volumina σ und σ' die gleichen werden, ist eine sehr wichtige Bemerkung zu machen. Es ist dieses eine vollkommen bestimmte Temperatur, die mit der gewöhnlichen Schmelztemperatur nicht zusammenfällt, wenngleich sie sich von ihr nur sehr wenig unterscheidet. Wir wissen, dafs die Schmelztemperatur vom äufseren Drucke abhängt. Die gewöhnliche Schmelztemperatur bezieht sich auf den Normaldruck von 760 mm; die Schmelztemperatur T_0, bei welcher gleichzeitig nebeneinander alle drei Phasen existieren, bezieht sich dagegen auf den speziellen Druck p_0, welcher für Dämpfe über einem flüssigen, sowie über einem festen Körper der gleiche ist. Hieraus erhellt, dafs z. B. für Eis und Wasser die Temperatur T_0, der Schmelzpunkt bei dem Drucke $p_0 = 4{,}6$ mm ein wenig höher als 0^0 ist. Für andere Körper ist T_0 im allgemeinen etwas niedriger als der tabellarische Schmelzpunkt, welcher sich auf den Druck von 760 mm bezieht. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dafs alle drei Phasen gleichzeitig (im geschlossenen Raume und beim Fehlen anderer Körper, welche die Anzahl der Phasen vermehren könnten) nur bei einer bestimmten Temperatur T_0 und bei einem bestimmten Drucke p_0 bestehen können, d. h. es giebt für sie nur einen möglichen Zustand, welcher auf der Koordinatenebene p und t durch einen bestimmten Punkt dargestellt wird. Dieses ist der berühmte dreifache oder Trippelpunkt, auf den wir im letzten Kapitel noch ausführlich zurückkommen werden.

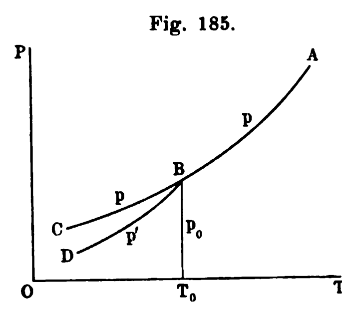
Alles bisher Gesagte beruht auf der Voraussetzung, dafs bei anderen Temperaturen als T_0 die Drucke p und p' verschieden sind.

Regnault konnte bei seinen Messungen keinen Unterschied des Dampfdruckes von Eis und von überkaltetem Wasser bei gleichen Temperaturen feststellen; ebenso fand er $p = p'$ bei Benzol und Bromäthyl. Er nahm daher an, es sei bei gleichen Temperaturen stets $p = p'$.

W. Thomson (1851) und Kirchhoff (1858) zeigten indes, dafs die Kurven $p' = f_1(t)$ und $p = f(t)$ nicht zusammenfallen können, da ihre Tangenten im Punkte $T = T_0$, $p = p' = p_0$ miteinander einen gewissen Winkel bilden.

Es möge die Kurve AB (Fig. 185) die Spannung p des gesättigten Dampfes über der Flüssigkeit als Funktion der Temperatur T darstellen; B ist der Trippelpunkt, d. h. der Schmelzpunkt unter dem Drucke p_0 des Dampfes, welcher gleichzeitig der festen und der flüssigen Phase gehört. BC giebt die Spannung p des gesättigten Dampfes über der unterkühlten Flüssigkeit; BD den Dampfdruck p' über dem festen Körper. Es soll gezeigt werden, dafs $p' < p$ ist, d. h. dafs die Kurve BD unterhalb der Kurve BC liegt. Zu diesem Zwecke brauchen wir nur zu beweisen, dafs im Punkte B

Fig. 185.



$$\frac{\partial p}{\partial t} < \frac{\partial p'}{\partial t}$$

ist, d. h. dafs in B die Tangente zu BC mit der Achse OT einen kleineren Winkel macht, als die Tangente zu BD. Wir haben im Punkte B, d. h. bei $T = T_0$, unzweifelhaft $\sigma = \sigma' = \sigma_0$; daher ergeben (48) und (49), wenn man $E = \frac{1}{A}$ einführt,

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\varrho' E}{T_0(\sigma_0 - 1)} \quad \text{. . . . . .} \quad (50)$$

Wir sehen, dafs $\frac{\partial p'}{\partial t} > \frac{\partial p}{d t}$ ist, und damit haben wir bewiesen, dafs $p' < p$ ist. Die Formel (50) ermöglicht die Berechnung der Differenz $\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t}$, d. h. der Differenz der Zunahme der Drucke p' und p bei der Temperatur T_0, wobei die Zunahme auf eine Temperaturerhöhung um 1° bezogen wird. Für Eis und Wasser haben wir $\varrho' = 79$, $T = 273$, $\sigma_0 = 205$, $E = 426$; Formel (50) ergiebt demnach

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0{,}599 \, \frac{\text{Kilogramm}}{\text{Quadratmeter}}.$$

Dividiert man diese Zahl durch 13,596, so erhält man dieselbe Differenz in Millimetern Quecksilber, da der Druck von einem Millimeter Quecksilber auf ein Quadratmeter 13,596 kg beträgt, wobei 13,596 die Dichte des Quecksilbers bei 0° bedeutet. Auf diese Weise erhalten wir

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0{,}44 \text{ mm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50, \text{a})$$

Richtiger wäre es, auf der rechten Seite das Symbol $\frac{\text{mm}}{1^0 \text{C.}}$ statt mm zu schreiben.

Ramsay und Young (1884 und 1887, die erste Arbeit wurde von R. Helmholtz kritisiert), Fischer (1886), Juhlin, Ferche (1891), Marvin, Thiesen und Scheel (1903) haben die Dampfdrucke p und p' von Wasser und Benzol über der flüssigen und über der festen Substanz untersucht. Es zeigte sich, dafs p und p' thatsächlich voneinander abweichen, dafs sie aber für Wasser und Eis bei 0°, und für Benzol bei 5,3° einander gleich werden. Wir lassen hier die Zahlenwerte von Juhlin für Wasser und Eis folgen:

t	p über Wasser	p' über Eis	
		beobachtet	berechnet
	mm	mm	mm
0°	4,6	4,6	—
— 2	3,995	3,916	3,918
— 4	3,450	3,321	3,318
— 6	2,973	2,808	2,804
— 8	2,558	2,374	2,366
— 10	2,191	1,997	1,993

Thiesen und Scheel (1900) geben als wahrscheinlichsten Wert für den Druck p_0 bei 0°

$$p_0 = 4{,}579 \text{ mm} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50, \text{b})$$

Kolaček und Wüllner entwickelten eine Formel für das Verhältnis $\frac{p}{p'}$, wobei sie von der Hertzschen Formel ausgingen, welche wir im folgenden Kapitel besprechen werden. Die Kolačeksche Formel lautet

$$lg\, \frac{p}{p'} = a\, lg\, \frac{T_0}{T} + b\, \frac{T_0 - T}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (51)$$

wo a und b Konstanten sind, die von den Eigenschaften der Substanz abhängen. Für Wasser und Eis ist $a = 4{,}5342$, $b = -1{,}8765$; auf Grund dieser Werte sind die in der letzten Spalte enthaltenen Zahlen gewonnen, welche, wie ersichtlich, mit den beobachteten Zahlen ausgezeichnet übereinstimmen.

Juhlin und Marvin haben den Dampfdruck p' über Eis bis — 50° gemessen. Scheel giebt als Mittelwerte dieser Messungen. unter Reduktion derselben auf die Zahl (50, b) bei 0°, folgende Tabelle:

$t =$	0°	— 10°	— 20°	— 30°	— 40°	— 50°
$p' =$	4,579	1,974	0,787	0,292	0,104	0,034 mm

Thiesen hat für p und p' zwei Formeln entwickelt; über Eis:

$$Lg \frac{p}{4{,}5813} = 9{,}78 \frac{t}{t + 273},$$

über Wasser:

$$Lg \frac{p}{4{,}5813} = \frac{t}{t + 273} (8{,}628 - 0{,}003\,94\,t + 0{,}000\,002\,t^2).$$

Hier bedeutet Lg den Briggschen Logarithmus; Scheel zeigte, dafs diese Formeln mit den beobachteten Werten ausgezeichnet stimmen.

Da p und p' mit sinkender Temperatur der Null zustreben, so mufs es eine Temperatur geben, für welche die Differenz $p - p'$ ein Maximum wird. Thiesen zeigte, dafs für Wasser und Eis dies Maximum bei $t = -11{,}7^0$ liegt; bei dieser Temperatur ist $p = 1{,}873$, $p' = 1{,}672$, also das Maximum von $p - p' = 0{,}201$ mm.

Die Untersuchungen von Ferche ergaben für Benzol bei $t_0 = 5{,}6^0$ den allgemeinen Druck $p_0 = p = p' = 35{,}5$ mm und ferner

$$\frac{\partial p'}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} = 0{,}523 \text{ mm}$$

bei $t = 5{,}6^0$, während sich nach Formel (50) 0,541 ergiebt.

Der Trippelpunkt von Kohlensäure liegt bei $-56{,}24^0$ und 5,1 Atm. Drucke; bei dem Druck einer Atmosphäre und darunter kann nur die feste Kohlensäure existieren. Du Bois und Wills (1899) fanden folgende Dampfspannungen p' für die feste Kohlensäure:

$t =$	— 77°	— 79,2°	— 81,5°	— 85°	— 95°	— 102°	— 112°	— 124°
$p' =$	885	760	638	510	225	110	40	5 mm

Kuenen und Robson fanden folgende Werte (Meter Quecksilber):

$t =$	— 60°	— 65°	— 70°	— 75°	78,32
$p' =$	3,02	2,11	1,43	0,97	0,76 (1 Atm.)

Speranski mafs den Dampfdruck über festem und flüssigem Naphtalin. Bei der Temperatur 79,9° des Trippelpunktes fand er

$$\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt} = 0{,}133 \text{ mm},$$

während die Formel (50) 0,118 mm ergiebt.

§ 8. Dissociation. Wir haben auf S. 566 den Fall der Dissociation, bei dem ein Gas sich in zwei oder mehrere Gase zerlegt, eingehend besprochen. Wir können hier nicht auf alle möglichen Fälle

der Dissociation eingehen; eine Übersicht derselben findet man in den Werken von Duhem, Passalski, Nernst u. a. Wir beschränken uns hier auf den Fall der Dissociation eines festen Körpers, der in einen festen und in einen gasförmigen zerfällt. Hierher gehört das klassische Beispiel des Zerfalls von $CaCO_3$ in CaO und CO_2, welches zuerst von G. Aimé (1837) und sodann von Debray (1867) und besonders von Le Chatellier (1886) untersucht worden ist. Es erweist sich, dafs der Druck p der Kohlensäure eine völlig bestimmte Funktion der Temperatur t ist. Erwärmt man $CaCO_3$ bis zu einer gewissen Temperatur t, so erhält man einen ganz bestimmten Druck von CO_2; erwärmt man bis zu derselben Temperatur t CaO, welches von Kohlensäure umgeben ist, so wird letztere absorbiert bis der Druck gleich p wird. Die allgemeinen Formeln (14), (15) und (16) S. 601 sind auch auf diesen Übergang aus dem einen Zustande in den anderen anwendbar; wir erhalten also auch hier

$$\varrho = A\,T\,(\sigma - s)\,\frac{\partial p}{\partial t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (52)$$

wo ϱ die latente Dissociationswärme (bezogen auf ein Grammmolekül Substanz) σ und s die specifischen Volumina eines Grammmoleküls des Gases und der festen Substanz bedeuten, oder genauer $\sigma - s$ die allgemeine Volumzunahme bei der Dissociation eines Grammmoleküls Substanz ist. Die Formel (52) wurde zuerst von Horstmann entwickelt. Interessant ist es, diese Formel aus der Theorie des thermodynamischen Potentials herzuleiten, in ähnlicher Weise wie wir auf S. 603 und 604 die entsprechende Formel für den Fall des Schmelzens abgeleitet haben. Wir benutzen die auf S. 566 eingeführten Bezeichnungen. Es sei n_1, n_2 und n_3 die Anzahl der Grammmoleküle dreier Substanzen, z. B. $CaCO_3$, CaO und CO_2; φ_1, φ_2 und φ_3 die Potentiale eines Grammmoleküls, so dafs das Potential Φ des Systems

$$\Phi = n_1\varphi_1 + n_2\varphi_2 + n_3\varphi_3 \quad \ldots \ldots \quad (53)$$

ist.

Die Gleichgewichtsbedingung des Systems ist $d\Phi = 0$, d. h.

$$\varphi_1\,dn_1 + \varphi_2\,dn_2 + \varphi_3\,dn_3 = 0.$$

Die Zahlen dn_1, dn_2, dn_3 müssen den Zahlen ν_1, ν_2, ν_3, welche anzeigen, wie viel Moleküle sich aus jeder der Substanzen bei der Dissociation bilden (s. S. 569) proportional sein; für den Fall $CaCO_3 = CaO + CO_2$ haben wir z. B. $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$. Wir haben also allgemein

$$\nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 + \nu_3\varphi_3 = 0.$$

Wenn p und t sich unendlich wenig ändern, so mufs diese Summe gleich 0 bleiben; dies ergiebt

$$\left(\nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial p} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial p}\right) d p +$$

$$+ \left(\nu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} + \nu_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial t} + \nu_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial t}\right) d t = 0.$$

Es ist aber $\frac{\partial \varphi_i}{\partial p_i} = A v_i$ und $\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} = -s_i$, wo v_i das Volumen, s_i die Entropie eines Grammmoleküls Substanz, s. (74), S. 521, bedeuten. Also ist

$$A(\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3) d p - (\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3) d t = 0.$$

Es ist aber $\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3$ gleich der Änderung $\sigma - s$ des Volumens bei der Dissociation eines Grammmoleküls; $\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3$ ist gleich der Änderung der Entropie des Systems unter den gleichen Bedingungen. Die Änderung der Entropie ist gleich der absorbierten Wärme ϱ, dividiert durch die absolute Temperatur T. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichung

$$A(\sigma - s) d p = \frac{\varrho}{T} d t,$$

die mit der Formel (42) identisch ist.

Litteratur.

Zu § 1.

Dalton: Gilb. Ann. **15**, 1803.
Laval: Mém. de la Soc. des Sc. phys. et natur. de Bordeaux (2) **5**, 107, 1882; Journ. de phys. (2) **1**, 560, 1882.
Stefan: Wien. Ber. **68**, 385, 1873; **83**, 943, 1881.
Pallich: Wien. Ber. **106**, 384, 1897.
Winkelmann: W. A. **35**, 401, 1888.
Sresnewski: Journ. d. phys. chem. Ges. (russ.) **14**, 420, 483, 1882; **15**, 1, 1883.

Zu § 2.

Papin: A new digestor, London 1681 and 1687; La maniere d'amollir les os, Amsterdam 1681 et 1685.
Bunsen: Pogg. Ann. **72**, 159, 1847.
Maine: Chem. News **75**, 59, 1877.
Pawlewski: Chem. Ber. **14**, 88, 1881.
Handl u. Pribram: Wien. Ber. **76**, 1877.
Carnelley and Williams: Journ. Chem. Soc. 1878, p. 281; 1879, p. 1; 1880, p. 1.
Jones: Chem. News **37**, 88, 1878.
Kahlbaum: Chem. Ber. **29**, 71, 1896.
Gay-Lussac: Ann. de chimie par Guyton de Morveau, 82; Ann. chim. et phys. (2) **7**, 1818.
Achard: Nouv. Mém. de l'Acad. R. de Berlin 1785, p. 2; Ann. chim. et phys. (1) **10**, 49, 1791.
Munke: Gilb. Ann. **57**, 1817.

Rudberg: Pogg. Ann. **40**, 39, 562, 1837.
Marcet: Pogg. Ann. **57**, 218, 1842; Bibliothèque universelle **38**, 388, 1842.
De Luc: Recherches sur les Modifications de l'Atmosphère. Geneva 1772, 2. Ausg., **4**, 209; Introduction à la physique terrestre par les Fluides expansibles. Paris 1803, p. 93.
Donny: Ann. chim. et phys. (3) **16**, 167, 1844.
Dufour: Ann. chim. et phys. (3) **68**, 370, 1863; Arch. sc. phys. **12**, 210, 1861.
Gernez: Ann. chim. et phys. (5) **4**, 335, 1875.
Krebs: Pogg. Ann. **133**, 673, 1868; **136**, 144, 1869; **138**, 439, 1869.
Grove: Cosmos **22**, 698, 1863.
Tomlinson: Proc. R. Soc. **17**, 240, 1868—1869; Phil. Mag. (4) **37**, 161, 1869; **38**, 204, 1869.
Ramsay and Young: Phil. Mag. (5) **20**, 215, 1885; **21**, 33, 135, 1886; **22**, 32, 1886; Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 249, 1887.
Everett: Phil. Mag. (6) **4**, 335, 1902.
Markwald: Beziehungen zwischen Siedepunkt und chem. Konstitution. Berlin 1888.
Crafts: Chem. Ber. **29**, 709, 1887.
Kopp: Lieb. Ann. **41**, 86, 1842; **50**, 142, 1844; **96**, 1, 1851.
Wanklyn: Lieb. Ann. **137**, 83, 1863.
Schorlemmer: Lieb. Ann. **161**, 281, 1872.
Linnemann: Lieb. Ann. **182**, 39, 1872.
Zinke u. Franchimont: Lieb. Ann. **164**, 341, 1872.
Winkelmann: W. A. **1**, 430, 1877.
Longinescu: Ann. scient. Jassy **1**, 359, 1901.

Zu § 3.

Eller: Histoire de l'Académie de Berlin 1746, p. 42.
Leidenfrost: De aquae communis nonnulis qualitatibus. Duisburg 1756.
Rumford: Gilb. Ann. **17**, 33, 1804.
Döbereiner: Gilb. Ann. **72**, 211, 1822.
Pouillet: Ann. chim. et phys. (2) **35**, 5, 1827; Pogg. Ann. **11**, 447, 1827.
Perkins: Ann. chim. et phys. (2) **36**, 435, 1827; Pogg. Ann. **12**, 316, 1828.
Munke: Pogg. Ann. **13**, 232, 1828.
Buff: Pogg. Ann. **25**, 591, 1832; Ann. d. Chem. u. Pharm. **77**, 1, 1851 Phil. Mag. (4) **10**, 350, 1855.
Baudrimont: Ann. chim. et phys. (2) **61**, 319, 1836.
Person: Compt. rend. **15**, 492, 1842; **31**, 899, 1850; **32**, 762, 1851.
Armstrong: Phil. Mag. (3) **27**, 257, 1845.
Boutigny: Compt. rend. **10**, 397, 1840; **22**, 300, 1851; **52**, 91, 1861; **53**, 1062, 1861; Etudes sur les corps à l'état sphéroidal., 3. Ausg. Paris 1857; Ann. chim et phys. (3) **9**, 350, 1843; **11**, 16, 1844; **27**, 54, 1849; **28**, 178, 1850.
Church: Phil. Mag. (4) **7**, 275, 1854.
Poggendorff: Pogg. Ann. **22**, 538, 1841.
Tyndall: Phil. Mag. (4) **10**, 353, 1855.
Marignac: Arch. sc. phys. **9**, 72, 1860.
De Luca: Compt. rend. **51**, 141, 1860; **53**, 101, 1861; **55**, 245, 1862.
Sudre: Compt. rend. **51**, 1092, 1860.
Berger: Pogg. Ann. **119**, 594, 1863; **147**, 472, 1872.
Colley: Pogg. Ann. **143**, 125, 1871.
Hesehus: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **8**, 310, 1876.

Kristensen: Tidscrift for Physik og Chemie (2) **9**, 161, 1888; Beibl., **13**, 155, 1889.
Gossart: Ann. chim. et phys. (7) **4**, 391, 1895.
Stark: W. A. **65**, 306, 1898.

Zu § 4.

Dieterici: D. A. **6**, 869, 1901.
Stef. Meyer: D. A. **7**, 937, 1902; Wien. Ber. **111**, 305, 1902.
Ritter: Wien. Ber. **111**, 1046, 1902.
Bakker: Diss. 1888; Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 561, 1892; **12**, 671, 1893; **14**, 669, 1894; Journ. de phys. (3) **6**, 577, 1897; **7**, 511, 1898; (4) **1**, 112, 1902; D. A. **9**, 1128, 1902.
Black: Lectures on Chemistry **1**, 156.
Watt s. **Robinson**: Mechanical Philosophy **2**, 1803.
Clement et Desormes s. **Thénard**: Traité de chimie **1**, 78, 1819; siehe **Regnault**, Mém. de l'Acad. **21**, 638, 1847.
Rumford: Nicolson Journal 1812; Gilb. Ann. **45**, 1813.
Ure: Phil. Trans. 1818, p. 385.
Southern and Chrighton s. **Robinson**: Mechanical Philosophy **2**, 160, 1803.
Despretz: Ann. chim. et phys. (2) **24**, 323, 1823.
Brix: Pogg. Ann. **55**, 341, 1842.
Andrews: Pogg. Ann. **75**, 501, 1848.
Berthelot: Compt. rend. **85**, 647, 1877; Journ. de phys. (1) **6**, 337, 1877.
Kahlenberg: Journ. phys. Chem. **5**, 215, 1901; Beiblätter **26**, 47, 1902 (enthält eine Zeichnung des neuen Apparates).
J. C. Brown: Journ. chem. Soc. **83**, 987, 1903.
A. C. Smith: Edinb. Proc. **24**, 450, 1903.
Wirtz: W. A. **40**, 438, 1890.
Regnault (Wasser): Rélations des expériences **1**, 635; Mém. de l'Acad. **21**, 1847.
Herwig: Pogg. Ann. **137**, 19, 592, 1869.
Winkelmann: W. A. **9**, 208, 358, 1880.
Ames: Rapp., prés. au Congrès internat. de phys. **1**, 208, 1900.
Starkweather: Amer. Journ. of Science (4) **7**, 13, 1899.
Fuchs: Diss. Erlangen 1894; Beibl. **19**, 559, 1895.
Svensson: Öfv. Kgl. Vet. Akad. Foerh. Stockholm **52**, 535, 1895.
Wüllner: Lehrbuch der Experimentalphysik **2**, 773. Leipzig 1896 (5. Aufl.).
Dieterici: W. A. **37**, **494**, 1889.
Luginin: Ann. chim. et phys. (7) **7**, 251, 1896; **13**, 289, 1898; Instr. **16**. 129, 1896.
Harker: Mem. and Proceed. Manchester Phil. Soc. **10**, 38, 1896; Beibl. **20**, 524, 1896.
Griffiths: Proc. R. Soc. **57**, 212, 1895; **71**, 479, 1897; Phil. Trans. **186**, 261, 1895.
Buchwaldt: D. Kgl. Danske Vidensk. naturv. og math. Afd. (6) **8**, 103, 1896; Beibl. **22**, 23, 1898.
Schiff: Lieb. Ann. **234**, 300, 338, 1886.
Person: Compt. rend. **17**, 495, 1843.
Ramsay: Phil. Mag. (5) **41**, 38, 1896.
Ramsay and Miss Marshall: Rep. Brit. Ass. Ipswich, 1895, p. 628; Phil. Mag. (5) **41**, 38, 1896.
Griffiths and Miss Marshall (Benzol): Phil. Mag. **41**, 1, 1896.
Miss Marshall: Phil. Mag. (5) **43**, 27, 1897; Compt. rend. **122**, 1333, 1896.

Svensson: Oefversigt af Kgl. Ak. Foerhdl. Stockholm **52**, 535, 1895.
Regnault (andere Flüssigkeiten): Rel. des expér. **2**, 97.
Andrews s. oben.
Berthelot: Compt. rend. **82**, 118, 1876; **85**, 646, 1877; **88**, 52, 1879; **89**, 119, 1879; **90**, 1510, 1880; **93**, 118, 1881; Ann. chim. et phys. (5) **6**, 145, 1875; **12**, 529, 1877.
Jahn: Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 787, 1893.
Liebetanz: Dissert. Breslau, 1892; Beibl. **17**, 551, 1893.
Neesen: W. A. **39**, 131, 1896.
Regnault (verflüssigte Gase): Ann. chim. et phys. (4) **24**, 375, 1871.
Favre et Silbermann: Ann. chim. et phys. (3) **37**, 470, 1853.
Favre: Ann. chim. et phys. (5) **1**, 209, 1874.
Behn: D. A. **1**, 272, 1900.
Alt: D. A. **13**, 1010, 1904.
Estreicher: Zeitschr. f. kompr. u. flüss. Gase **85**, 17, 1904; Krakauer Anzeiger 1904, Nr. 3, S. 183.
Kurbatoff: Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 659, 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 104, 1903.
Teichner: D. A. **13**, 611, 1904.
Chappuis: Ann. chim. et phys. (6) **15**, 498, 1888; Compt. rend. **104**, 897, 1887; **106**, 1007, 1888.
Trouton: Phil. Mag. (5) **18**, 54, 1884.
Luginin (Troutonsche Regel): Compt. rend. **119**, 601, 645, 1894; **120**, 556, 1895.
Despretz: Ann. chim. et phys. **24**, 223, 1823.
Ure: Phil. Mag. **53**, 191, 1819.
Person: Compt. rend. **17**, 498, 1843; **23**, 524, 1846.
Pictet: Arch. de Genève 1876, p. 76.
Pagliani: Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **3**, 69, 1894; Nuovo Cim. (4) **2**, 312, 1895; Beibl. **18**, 656, 901, 1894; **20**, 360, 1896.
Ostwald: Lehrb. d. allgem. Chem. **1**, 335, 1891 (2. Ausg.).
Linebarger: Sill. Journ. (3) **49**, 380, 1895.
Van Aubel: Journ. de phys. (3) **5**, 70, 1896.
Kurbatoff: Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, chem. Teil, 250, 659, 766, 1902; **35**, 319, 1903; Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 104, 1903.
Batschinski: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 369, 1903.
Brown: Journ. chem. Soc. **83**, 987, 1903.
Bakker: Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 519, 1895.
Findlay: Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 35, 1902.
Fontaine: Journ. de phys. (3) **6**, 16, 1897.
Stefan: W. A. **29**, 555, 1886.
Brandt: Journ. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 417, 1903; D. A. **10**, 783, 1903.
Obach: Phil. Mag. (5) **32**, 113, 1891.
Houllevigue: Journ. de phys. (3) **5**, 159, 1896.

Zu § 5.

Ramsay and Young: Phil. Mag. **20**, 524, 1885; Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 237, 1887.
Bouty: Journ. de phys. (2) **4**, 26, 1885.
De Heen: Bull. Akad. Belg. (3) **9**, 281, 1885.

Zu § 6.

Shearer: Phys. Rev. **15**, 243, 1902 enthält die gesamte Litteratur über tiefe Temperaturen (Verflüssigung von Gasen, Messung tiefer Tempe-

raturen, physikalische Erscheinungen bei tiefen Temperaturen) für die Zeit von 1890 bis 1902.

Hardin: Die Verflüssigung der Gase, übersetzt von Traube. Stuttgart 1900.

Wirkner: Geschichte und Theorie der Kälteerzeugung. Hamburg 1897 (enthält eine Übersicht der Litteratur über Verflüssigung der Gase).

Van Marum s. Chappuis et Berget „Leçons de physique générale". Paris 1891, **1**, 361; Gilberts Annalen **1**, 145, 1799.

Monge et Clouet: Dasselbe.

Fourcroy et Vauquelin: Ann. chim. et phys. (1) **29**, 281, 1799.

Guyton de Morveau: „Sur les refroidissements artificielles", Bullet. Soc. philomat. An. XII; Ann. chim. et phys. (1) **29**, 290, 297, 1799.

Northmore: Nicholsons Journ. **12**, 368, 1805; **13**, 233, 1806.

Perkins: Annals of Phil. **5**, 66.

Colladon s. Pictet: Ann. chim. et phys. (5) **13**, 226, 1878.

Maugham: Proc. Brit. Ass. 1838, S. 23.

Mitchell: Sill. Journ. **35**, 346, 1839.

Faraday: Phil. Trans. 1823, p. 160 und 189; Ann. chim. et phys. (2) **22**, 1823.

Bussy: Ann. chim. et phys. (2) **26**, 63, 1824; Pogg. Ann. **1**, 237, 1824.

Faraday: Phil. Trans. 1845, p. 155; Ann. chim. et phys. (3) **15**, 1845.

Knietsch: Lieb. Ann. **259**, 100, 1890.

Thilorier: Ann. chim. et phys. (2) **60**, 427, 432, 1835; L'Institut No. 58, p. 197; **126**, 327; **127**, 331; Lieb. Ann. **30**, 122, 1839.

Natterer: Pogg. Ann. **62**, 132, 1844; Journ. f. prakt. Chem. **31**, 375, 1844.

Villard et Jarry: Journ. de phys. (3) **4**, 511, 1895.

Cailletet: Compt. rend. **85**, 851, 1016, 1213, 1270, 1877; **86**, 97, 1878; **94**, 1224, 1882; **98**, 1565, 1884; **99**, 213, 1884; Ann. chim. et phys. (5) **15**, 138, 1878; Journ. de phys. (2) **4**, 293, 1885; Arch. sc. phys. **66**, 16, 1878.

Pictet: Compt. rend. **85**, 1214, 1220; **86**, 106, 1878; Arch. des sc. phys. (2) **61**, 16, 1878; (3) **13**, 212, 1885; Ann. chim. et phys. (5) **13**, 1878.

Ogier: Compt. rend. **88**, 236, 1879.

Ilosvay: Bull. Soc. chim. **37**, 299, 1882; Chem. Ber. **15**, 1186, 1882.

Ansdell: Proc. R. Soc. **29**, 209, 1879; **34**, 113, 1882; Chem. News **41**, 75, 1880.

Hautefeuille et Chappuis: Compt. rend. **94**, 1249, 1890.

Altschul: Zeitschr. f. Kälteindustrie **2**, 201, 1895.

Blümcke: W. A. **34**, 10, 1888.

Wroblewski u. Olszewski: W. A. **20**, 243, 1883; Journ. de phys. (2) **2**, 485, 1883.

Wroblewski: W. A. **20**, 860, 1883; **25**, 371, 1885; **26**, 134, 1885; Wien. Ber. **97**, 1321, 1885; Compt. rend. **97**, 308, 1553, 1883; **98**, 982, 1884; **102**, 1010, 1886; Repert. d. Phys. **20**, 443, 1884; **25**, 265, 329, 1889 (veröffentlicht nach dem Tode des Verfassers).

Olszewski: W. A. **31**, 58, 1883; **37**, 337, 1889; **56**, 133, 1895; Phil. Mag. (5) **39**, 188, 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 380, 1895; Compt. rend. **98**, 914, 1884; **99**, 184, 1884; **100**, 350, 940, 1885.

Natanson: Bull. Acad. Cracovie 1895, p. 93, 130; Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 1895; Beibl. **19**, 619, 1895.

Olszewski (Sieden u. krit. Temp. von H_2): W. A. **56**, 133, 1895.

Moissan et Dewar: Compt. rend. **124**, 1202, 1897; **125**, 505, 1897; **136**, 785, 1903.

Moissan et Chavanne: Compt. rend. **140**, 407, 1905.

Olszewski (Helium): W. A. **59**, 184, 1896.

Dewar: Phil. Mag. (5) **18**, 210, 1884; **34**, 205, 326, 1892; **36**, 328, 1893.

Dewar (Wasserstoff und Helium): Compt. rend. **126**, 1408, 1898; Proc. R. Soc. **63**, 256, 1898; Proc. Chem. Soc. 1898, p. 146; Nature (engl.) **58**, 56, 1898.
Linde: Zeitschr. f. Kälteindustrie 1894, S. 15; W. A. **57**, 328, 1896.
Schröter: Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. **39**, 1157, 1895.
D'Arsonval: Compt. rend. **126**, 1863, 1898 (Beschreibung des kleinen Lindeschen Apparates).
Estreicher: Phil. Mag. (5) **40**, 454, 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 609, 1896.
Kammerlingh-Onnes: Communicat. from the phys. labor. of the Univers. of Leiden No. 51, 1899; Zeitschr. f. komprim. und flüssige Gase **1**, 169, 1898; s. auch Mathias: Revue génér. des sciences **7**, 381, 1896.
Grusinoff: Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1900, S. 107.
Fischer u. Alt: D. A. **9**, 1149, 1902; Münch. Ber. 1902, S. 113, 209.
Troost: Compt. rend. **126**, 1751, 1898.
Ladenburg u. Krügel: Chem. Ber. **32**, 46, 1899.
Goldhammer: Boltzmann, Jubelbd., S. 410, 1904; Iswestija (Nachrichten) der phys.-math. Ges. in Kasan (2) **14**, 99, 1904.
Caubet: Compt. rend. **130**, 167, 1900; **131**, 108, 1900; Liquéfaction des Mélanges gazeux. Paris 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 257—368, 1902; **49**, 101, 1904.
Künen: Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 43, 1902.
Claude: Compt. rend. **136**, 1659, 1903; **137**, 783, 1903.
Travers u. Jaquerod: Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 416, 1903.
Claude (neuer Apparat): Compt. rend. **131**, 500, 1900; **134**, 1568, 1571, 1902.
Olszewski (neue Apparate): D. A. **10**, 768, 1903; **12**, 196, 1903; Ann. de chim. et de phys. (7) **29**, 289, 480, 1903.
Travers (Wasserstoff): Phil. Mag. (6) **1**, 411, 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 100, 1901; Nature **69**, 477, 1904.
Dewar (Wasserstoff): Compt. rend. **126**, 1408, 1898; **129**, 451, 1899; Ann. de chim. et de phys. (7) **14**, 145, 1898; **17**, 1, 12, 1899; **18**, 145, 1899; **23**, 417, 1901.

Zu § 7.

Ramsay and Young: Phil. Trans. **175**, 37, 461, 1884; Phil. Mag. (5) **23**, 61, 1887.
Carnelley: Nature (engl.) **42**, 130, 1880; Chem. News **42**, 313, 1880.
Regnault: Rel. des Expér. **2**, 751; Compt. rend. **39**, 406, 1854; Pogg. Ann. **93**, 575, 1854.
Kirchhoff: Ges. Abhandl. S. 482; Pogg. Ann. **103**, 206, 1858.
W. Thomson: Trans. R. Soc. Edinb. 1851.
R. Helmholtz: W. A. **27**, 522, 1886.
Fischer: W. A. **28**, 400, 1886.
Juhlin: Bihang d. Stockholm Acad. 17 Afd. 1, No. 1, 1891—1892.
Ferche: W. A. **44**, 265, 1891.
Kolaček: W. A. **29**, 347, 1886.
Wüllner: Lehrb. d. Experimentalphysik **2**, 825. Leipzig 1896 (5. Ausgabe).
Zenghelis: Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 219, 1904.
Kahlbaum: Phys. Zeitschr. **1**, 62, 67, 1899; **3**, 32, 1901.
Kahlbaum, Ruth u. Siedler: Zeitschr. f. anorgan. Chem. **29**, 177—297, 1902.
Allen: Journ. of the chem. Soc. **1**, 400, 1900.
Stelzner: Diss. Erlangen, 1901, Vieweg u. Sohn.
Niederschulte: Diss. Erlangen, 1903, Vieweg u. Sohn.

Arctowski: Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 167, 1894; 12. 427, 1896.
Speranski: Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 70, 1903.
Marvin: Extract No. 10 from Annual Rep. of the Chief Signal Office 1891, p. 351. Washington 1892.
Thiesen: W. A. 67, 690, 1899.
Scheel: Verh. d. phys. Ges. 5, 237, 1903.
Thiesen u. Scheel: Wiss. Abh. d. Reichsanst. 3, 71. 1900.
Du Bois u. Wills: Verh. d. phys. Ges. 1, 168, 1899.
Künen and Robson: Phil. Mag. (6) 3, 149, 1902.

Zu § 8.

Duhem: Le potentiel thermodynamique. Paris 1886.
Passalski: Gleichgewicht sich berührender Massen. Odessa (russ.) 1895.
Debray: Compt. rend. 64, 603, 1867.
Le Chatelier: Compt. rend. 102, 1243, 1886.
Horstmann: Chem. Ber. 2, 137, 1869.
Aimé, 1837: wieder abgedruckt in Duhem, La tension de dissotiation avant Sainte-Claire Deville; Paris 1899, und Journ. de phys. (3) 8. 649, 1899.

Zwölftes Kapitel.

Eigenschaften gesättigter Dämpfe. Hygrometrie.

§ 1. **Einleitung.** Als Dampf bezeichnet man gewöhnlich jede gasförmige Substanz, die sich entweder im Zustande der Sättigung befindet, d. h. die gröfste Spannkraft, welche bei gegebener Temperatur möglich ist, besitzt, oder eine solche, die nicht weit von der Sättigung entfernt ist, und ihren Eigenschaften nach sich in bedeutendem Grade von den idealen Gasen unterscheidet. Der Begriff des gesättigten Dampfes ist ein völlig bestimmter; von dem Begriff des ungesättigten Dampfes läfst sich dieses nicht behaupten, und es läfst sich keine streng wissenschaftliche Grenze zwischen Dampf und Gas ziehen, wenn man nicht etwa die kritische Temperatur als eine solche Grenze annehmen will, was indes aus früher angeführten Gründen praktisch sehr unbequem wäre. Von den beiden Eigenschaften des Dampfes, nämlich, dafs er der Verflüssigung nahe ist, und dafs er den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac nicht folgt, ist die erste von gröfserer Bedeutung, wie aus folgendem zu ersehen ist. Wir haben einerseits in Bd. I die Abweichungen der Gase vom Marioteschen Gesetze kennen gelernt; wir sahen, dafs diese Abweichungen z. B. sogar für Luft sehr merkbare sind, haben es indes doch nicht für notwendig gehalten, die betreffenden Erscheinungen erst in der „Lehre von den Dämpfen" zu betrachten. Andererseits können wir annehmen, dafs die Dämpfe unter

gewissen Bedingungen bis zur Sättigung den beiden Grundgesetzen der idealen Gase angenähert folgen, und zwar dann, wenn die Dichte der Dämpfe sehr gering ist. Hierher kann man z. B. Wasserdämpfe bei 0^0 oder Quecksilberdämpfe bei Temperaturen unter 100^0 rechnen. Wir haben auf S. 667 gesehen, dafs 1 kg gesättigten Wasserdampfes bei 0^0 ein Volumen von etwa 210 cbm besitzt; die Dichtigkeit desselben ist 210000 mal geringer als diejenige des Wassers und angenähert 300 mal geringer als die Dichtigkeit der Luft.

Ungesättigte Dämpfe werden auch als überhitzte bezeichnet, d. h. als solche, die über diejenige Temperatur hinaus erhitzt sind, bei welcher die vorhandene Menge Substanz den gegebenen Raum sättigt.

Über die Eigenschaften der aus den Lösungen entweichenden Dämpfe werden wir später reden; Flüssigkeitsgemische, welche sich in allen Proportionen mischen lassen (Bd. I), rechnen wir ebenfalls zu den Lösungen.

§ 2. Methoden zur Bestimmung der Spannkraft gesättigter Dämpfe. Die Spannkraft der Dämpfe einer gegebenen Substanz ist eine Funktion der Temperatur; diese Funktion bezeichnen wir mit

$$p = f(t).$$

Besitzt der vom Dampf eingenommene Raum an verschiedenen Stellen ungleiche Temperaturen t, z. B. an einer Stelle $(A)\, t = t_1$, an einer anderen $(B)\, t = t_2$, wobei $t_1 < t_2$ ist, so mufs die Spannkraft des Dampfes im ganzen Raume denjenigen Wert p_1 haben, welcher der niedrigeren Temperatur t_1 entspricht. In der That kann einerseits die Spannkraft des Dampfes an verschiedenen Stellen eines und desselben geschlossenen Raumes keine ungleiche sein, andererseits kann die Spannkraft an der Stelle A, wo $t = t_1$ ist, nicht gröfser sein als p_1. In diesem Falle ist der Dampf in B ungesättigt und wenn sich in B Flüssigkeit befindet, so verdampft sie ununterbrochen; die Spannkraft wird in B gröfser als p, um den sehr geringen Betrag $\varDelta p_1$, infolgedessen der Dampf ununterbrochen nach A hinübergeht, wo er sich sofort kondensiert. Auf diese Weise findet eine Destillation der Flüssigkeit von B nach A statt; das Gleichgewicht tritt dann ein, wenn die gesamte Flüssigkeit von B nach A übergegangen ist. Die Gröfse $\varDelta p_1$ ist in jedem Falle eine äufserst kleine, falls nicht etwa ein grofser Druck für den Übergang des Dampfes aus B nach A erforderlich ist, d. h. falls z. B. A und B durch lange und dünne Röhren miteinander verbunden sind. Die gewöhnliche Methode der Destillation von Flüssigkeiten beruht auf dem dargelegten Prinzip.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Spannkraft p des gesättigten Dampfes einer gegebenen Flüssigkeit von der Temperatur t sind zahlreiche experimentelle Untersuchungen angestellt worden. Die direkten Resultate bilden eine Reihe von Zahlen p, welche verschiedenen t ent-

sprechen. Auf Grund dieser Zahlen versuchte man die Abhängigkeit der Gröfse p von t durch empirische Formeln auszudrücken, auf die wir weiter unten noch zurückkommen werden. Aufserdem versuchten aber noch viele Forscher die allgemeine Form der Funktion $p = f(t)$ auf Grund theoretischer Erwägungen zu entwickeln; es erübrigte dann, die theoretisch abgeleitete Formel mit den Zahlen, welche die Versuche ergaben, zu vergleichen. Mit einigen dieser theoretischen Formeln werden wir uns ebenfalls weiter unten bekannt machen.

Es giebt drei Methoden der experimentellen Bestimmung der zusammengehörigen Werte der Spannkraft p und der Temperatur t; es sind dies die statische, die dynamische und die isothermische Methode.

Die statische Methode beruht auf der Messung der Spannkraft gesättigter Dämpfe, welche mit einem Überschufs an Flüssigkeit bei einer Temperatur t, die nach Belieben reguliert werden kann, in Berührung ist. Der Druck p wird durch das Sinken der Quecksilbersäule in der Barometerröhre (Fig. 186) gemessen, welches stattfindet, wenn man in das sogenannte Torricellische Vakuum so viel Flüssigkeit einführt, dafs der Raum über dem Quecksilber sich mit gesättigten Dämpfen füllt und noch eine gewisse Menge unverdampfter Flüssigkeit übrigbleibt. Der Druck p wird durch die Differenz der Höhe der Quecksilbersäulen in A und B bestimmt, unter der Voraussetzung, dafs A und B sich bei der gleichen Temperatur t befinden. Es ist notwendig, eine Korrektion wegen des Druckes der in p zurückgebliebenen Flüssigkeitssäule anzubringen und die Differenz der Höhe der Quekksilbersäulen von t^0 auf 0^0 zu reduzieren.

Fig. 186.



Die dynamische Methode beruht auf der Messung der Siedetemperatur t der unter bestimmtem Druck p befindlichen Flüssigkeit, welcher nach Belieben reguliert werden kann. Wir wissen, dafs bei der Siedetemperatur einer Flüssigkeit die Spannkraft des gesättigten Dampfes gleich ist dem Druck, unter dem die Flüssigkeit sich befindet, und daher liefert uns die Bestimmung des Druckes p und des Siedepunktes t die beiden zusammengehörigen Werte der durch die gesuchte Funktion $p = f(t)$ miteinander verbundenen Gröfsen.

Regnault zeigte, dafs beide Methoden völlig gleiche Resultate ergeben, wenn man nur vollkommen reine Flüssigkeiten benutzt. Die geringste Verunreinigung kann von grofsem Einflufs sein, namentlich auf die nach der statischen Methode gewonnenen Resultate, wie Tammann dieses gezeigt hat. Im Jahre 1883 fand ein längerer Streit zwischen Kahlbaum einerseits und Ramsay und Young andererseits statt; jener behauptete, dafs die statische und dynamische

Methode ganz verschiedene Werte ergeben, mufste aber schliefslich seine Behauptung fallen lassen.

Es existiert noch eine dritte Methode, welche nicht nur den Druck p, sondern auch das specifische Volumen σ des gesättigten Dampfes ergiebt; sie liefert besonders bei hohen Temperaturen sehr genaue Resultate und kann als isothermische bezeichnet werden. Sie besteht in der Bestimmung der Beziehung zwischen dem Druck p und dem Volumen v des ungesättigten Dampfes bei konstanter Temperatur. Diese Beziehung läfst sich durch eine Kurve darstellen, wenn man v und p als Koordinaten annimmt. Jede Kurve ist eine Isotherme, welche einer bestimmten Temperatur t entspricht. Bei grofsen v und kleinen p unterscheidet sich die Isotherme wenig von einer Hyperbel, denn ihre Gleichung weist nur einen geringen Unterschied gegenüber der Gleichung $p v = Const$ auf. Mit abnehmendem Volumen v und wachsendem Druck p beginnt die Kurve mehr und mehr von der Hyperbel abzuweichen; in einem gewissen Punkte ist sie gebrochen und verläuft dann als Gerade parallel zur Achse v, d. h. ihre Gleichung wird $p = Const$; der Druck hängt dann nicht mehr vom Volumen ab, dessen Abnahme nur die Kondensation eines Teiles des Dampfes zur Folge hat. Die Koordinaten des Punktes, in dem die Kurve gebrochen ist, sind p und σ des gesättigten Dampfes für diejenige Temperatur, welche der betrachteten Isotherme entspricht. Diese Methode ist besonders durch Ramsay und Young in England und durch Battelli in Italien entwickelt worden.

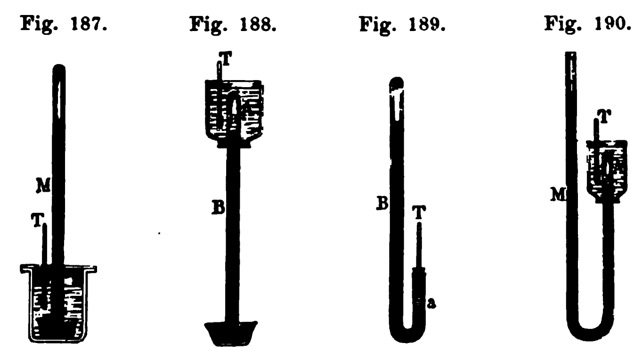
§ 3. Messungen der Spannkraft gesättigten Dampfes vor Regnault (1843). Von den Bestimmungsversuchen der Spannkraft p gesättigten Dampfes sind von besonderem Interesse, unter anderem auch für die Technik, die Bestimmungen der Gröfse p für Wasserdampf.

Die ersten Messungen dieser Gröfse sind im Jahre 1759 von Ziegler angestellt worden; er setzte in einen Papinschen Topf ein Gefäfs mit Quecksilber, aus dem eine offene Röhre M (Fig. 187) durch den Deckel des Topfes führte; nach dem Stande der Quecksilbersäule in M wurde die Spannkraft p und mittels des Thermometers T die Temperatur t bestimmt. Die nämliche, äufserst ungenaue Methode wandten Bétancourt (1792) und Watt (1814) bei ihren Messungen an. Watt war der erste, der in den Raum über der Quecksilbersäule des Barometers B (Fig. 188) Wasser einführte; er umgab den oberen Teil A des Gefäfses mit Wasser, dessen Temperatur mittels eines Thermometers gemessen wurde. Southern benutzte dieselbe Methode. Hierher gehören auch die Untersuchungen von Kaemtz, welcher mehrere Jahre hindurch die Angaben zweier Barometer verglich, von denen eines über dem Quecksilber eine gewisse Menge Wasser enthielt;

die Temperaturen wurden in den Grenzen von — 19° bis + 26° variiert.

G. G. Schmidt ersann (1800) eine neue Methode: im kurzen Schenkel *a* (Fig. 189) eines Syphonbarometers befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit; durch Auskochen wird alle Luft aus diesem Schenkel entfernt, worauf letzterer mit einem Pfropfen, durch welchen das Thermometer *T* hindurchgeht, fest verschlossen wird. In *a* verbleiben dann nur die Dämpfe, deren Druck durch die Differenz der Höhe der Quecksilbersäulen in *B* und *G* gemessen wird. Etwas anders verfuhr Ure (1818): er verlängerte den kurzen Schenkel des Syphonbarometers (Fig. 190), führte die Flüssigkeit in *A* ein und umgab den oberen Teil des Barometers mit einem Gefäſs, welches Wasser enthielt; durch Zugieſsen von Quecksilber in *M* konnte das Quecksilber in dem anderen Schenkel auf einem konstantem Niveau erhalten werden. Der

Fig. 187. Fig. 188. Fig. 189. Fig. 190.



gesuchte Druck p ist gleich $H + h$, wo H der atmosphärische Druck, h die Differenz der Quecksilberhöhe im offenen und im geschlossenen Schenkel bedeutet; in der Zeichnung ist h positiv. Arzberger und Christian haben rein technische Messungen ausgeführt, indem sie bestimmten, eine wie groſse Belastung des Ventils einer Dampfmaschine bei verschiedenen Temperaturen durch die Dämpfe überwunden wird.

Dalton umgab zum ersten Male zwei Barometer ihrer ganzen Länge nach mit Wasser, dessen Temperatur durch Erwärmung geändert werden konnte. Sein Apparat ist in Fig. 191 abgebildet; *b* ist ein gewöhnliches Barometer, *a* enthält über dem Quecksilber eine gewisse Menge Flüssigkeit. Beide Barometer sind von einem Glascylinder, welcher mit Wasser gefüllt ist, umgeben. Der ganze Apparat wird von unten erwärmt; *EE′DD* ist das Rührwerk. Der Mangel bei dieser Methode besteht darin, daſs es unmöglich ist, eine gleichförmige Temperatur in der ganzen Wassersäule zu unterhalten.

Die Spannkraft der Dämpfe für Temperaturen unter 0° wurde zum ersten Male von Gay-Lussac gemessen; er benutzte die auf S. 709 besprochene Eigenschaft der Dämpfe, in allen Teilen eines ge-

schlossenen und ungleich erwärmten Raumes die Spannkraft anzunehmen, welche der niedrigsten der in diesem Raume vorhandenen Temperaturen **entspricht.** Der **Gay-Lussacsche Apparat ist in** Fig. 192 **abgebildet;** AB **stellt ein gewöhnliches Barometer dar;** CD **ist ein zweites Barometer, dessen Rohr umgebogen ist und in ein kugelförmiges Reservoir** E **ausläuft; letzteres enthält die zu untersuchende Flüssigkeit und befindet sich in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz; die Unzulänglichkeit dieser Mischung besteht darin, dafs sie sich**

Fig. 191.



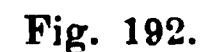


Fig. 192.



schwer umrühren läfst, was jedoch zur Erzielung einer gleichmäfsigen Temperatur notwendig ist. Die gesuchte Spannkraft p wird durch die Differenz der Höhe der Quecksilbersäulen A und C in beiden Barometern bestimmt.

Im Jahre 1830 erschien die Arbeit von **Dulong** und **Arago**, welche im Auftrage der französischen Akademie der Wissenschaften die Spannkraft des Wasserdampfes bis zu einem Druck von 24 Atmosphären, d. h. bis zu einer Temperatur von 224°, bestimmten. Die Anordnung der Apparate von **Dulong** und **Arago**, welche die Methode

der Beobachtung des Siedepunktes t des Wassers bei verschiedenen Drucken anwandten, ist in Fig. 193 gegeben. Das Wasser siedete im Kessel a; die Belastung $b\,b'$ des Sicherheitsventils im Deckel des Kessels konnte geändert werden; durch den Deckel gingen die eisernen Röhren L und F mit den Thermometern hindurch, welche zur Messung der Temperatur des Wassers und des Dampfes dienten. Ferner führte vom Deckel des Kessels die Röhre $d\,d'\,d''\,x$ zum Manometer $f\,G$; die oben geschlossene Röhre G enthielt Luft, deren Volumen den Dampfdruck bestimmte. Zur Übertragung dieses Druckes diente Wasser, welches

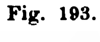
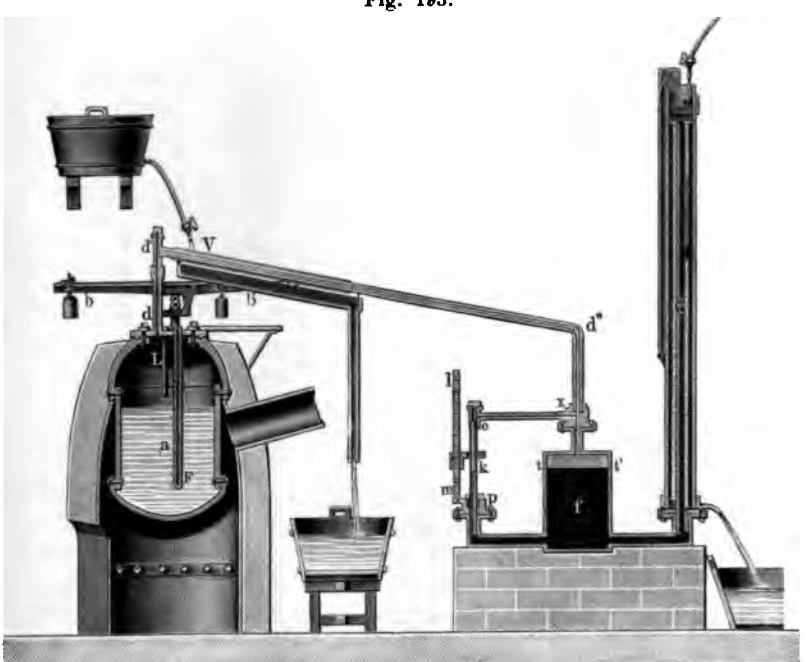


Fig. 193.



die ganze Röhre $d'\,d''\,x$ und den Raum $t\,t'$ über dem Quecksilber in f anfüllte. Die Glasröhre $p\,o$, welche durch die Röhre $o\,x$ mit $d''\,x$ in Verbindung stand, diente zur Bestimmung des Niveaus k, des Quecksilbers im Gefäfse f. Das im oberen Teile der Röhre $d'\,d''$ befindliche Wasser wurde durch einen kontinuierlichen Wasserstrom V abgekühlt. Aus dieser Beschreibung ist ersichtlich, dafs die Dämpfe auf das Wasser in d' einen Druck ausübten; hierin liegt eine mögliche Fehlerquelle, denn die Temperatur in d' war niedriger als im Kessel und daher mufste auch die Spannkraft des Dampfes überall etwas niedriger sein als die Spannkraft, welche der Temperatur des Wassers und der Dämpfe im Kessel selbst entsprach.

Eine Kommission amerikanischer Forscher wiederholte (1830) die Versuche von Dulong und Arago, gelangte aber zu Resultaten, die von denen der französischen Forscher bedeutend abwichen; so z. B. betrug die Differenz bei 180° bereits 0,65 Atm., d. h. 500 mm der Quecksilbersäule.

Auf die Arbeiten von Despretz (1821 bis 1822) und von Plücker (1854) gehen wir hier nicht weiter ein.

§ 4. Messungen der Spannkraft gesättigten Dampfes von Regnault und Magnus. Im Jahre 1843 wurden, fast gleichzeitig, die klassischen Untersuchungen von Regnault und Magnus ausgeführt, wobei Regnault den Druck p für Wasserdämpfe bei Temperaturen von —32° bis + 230°, Magnus bei Temperaturen von —20° bis + 110° bestimmte.

Fig. 194.

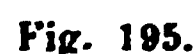


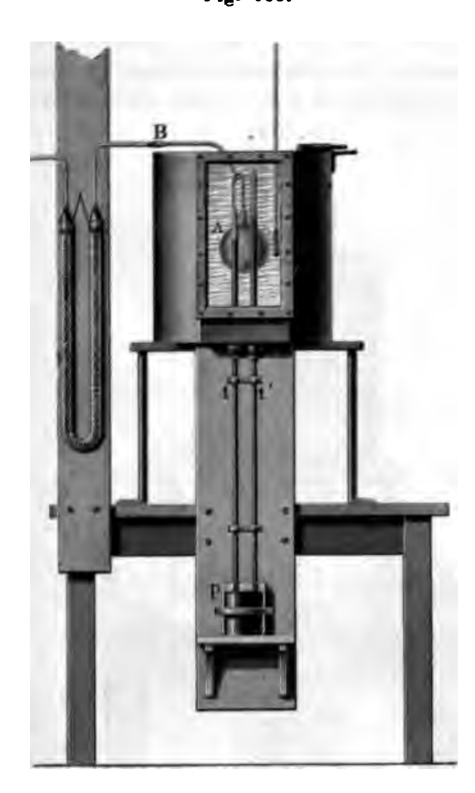
Regnault wandte drei verschiedene Methoden an.

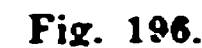
1. Für Temperaturen unter 0° wandte Regnault die Gay-Lussacsche Methode an, (S. 713, Fig. 192), nur mit dem Unterschiede, dafs er eine flüssige Kältemischung aus Schnee und Chlorcalcium benutzte, die sich bequem umrühren liefs; dieses war im gegebenen Falle von grofser Wichtigkeit.

2. Für Temperaturen von 0° bis 50° bediente sich Regnault der Daltonschen Methode (S. 713, Fig. 191), in wesentlich vervollkommneter Weise. In Fig. 194 ist einer der verschiedenen für diesen Zweck von Regnault konstruierten Apparate abgebildet; die Abbildung bedarf keiner weiteren Erläuterung. Zur Erwärmung des Wassers dient ein Spirituslämpchen; durch Heben oder Senken desselben kann die Temperatur des Wassers variiert werden. Zu

einer anderen Serie von Versuchen benutzte Regnault einen Apparat, bei dem eine der Röhre umgebogen und mit einem kugelförmigen Reservoir *A* (Fig. 195) versehen war. In diesem Reservoir befand sich eine kleine Blase, welche, wie Fig. 196 zeigt, die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt. Zwischen der Kugel *A* und dem Barometerrohr befand


Fig. 195.



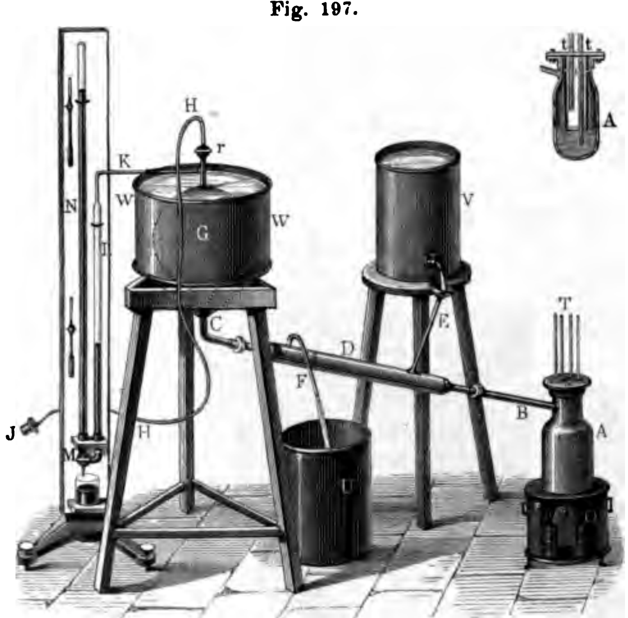

Fig. 196.

sich eine Metallhülse, von welcher die Röhre *B* durch den Trockenapparat zur Luftpumpe führt. Regnault pumpte zunächst die Luft aus der Barometerröhre wiederholt aus, wobei er jedesmal trockene Luft hieinliefs; nachdem er durch Auspumpen die Luft möglichst verdünnt hatte, schmolz er die Verbindungsröhre *B* zu und bestimmte die Spannkraft der im Reservoir *A* verbliebenen Luft. Darauf wurde durch Erwärmung der Kugel *A* die kleine Blase zum Platzen gebracht, infolgedessen dann ein Teil der Flüssigkeit verdampfte.

3. Zu den Beobachtungen bei hohen Temperaturen benutzte Regnault die dynamische Methode. In Fig. 197 ist der Apparat abgebildet, welcher zu den Bestimmungen der Spannkraft gesättigten Wasserdampfes zwischen den Temperaturen von 42° und 150° diente. Das Wasser wurde in den Kessel *a* gegossen, dessen Längsschnitt in *A* speziell dargestellt ist. Ein kleiner Ofen diente dazu, das Sieden der Flüssigkeit zu unterhalten; die Temperatur des Wassers und des Dampfes wurde mit Thermometern, die in Röhren durch den Deckel des Kessels gingen, gemessen. Der Kessel steht mittels einer Röhre mit der grofsen Kugel *G* in Verbindung, welche von Wasser umgeben war, damit die Temperatur in derselben konstant bleibe. Die in dieser

Kugel befindliche Luft wurde mittels einer Druck- oder Saugpumpe, die mit der Röhre *H* in Verbindung steht, auf einen bestimmten Druck *p* gebracht. Sobald in *G* ein bestimmter Druck *p* erreicht war, wurde der Hahn *r* geschlossen; zur Messung dieses Druckes diente das offene Quecksilbermanometer *MN*, welches mittels der horizontalen Röhre *K* mit *G* verbunden war. Die aus dem Kessel *A* austretenden Dämpfe wurden durch einen Wasserstrom, welcher durch die Röhre *D* ging, kondensiert; das entstandene Wasser flofs in den Kessel *A* zurück. Für Temperaturen über 150⁰ benutzte Regnault einen ähnlichen, stärker konstruierten Apparat, welcher in 22 m Höhe mit einem Quecksilber-

Fig. 197.



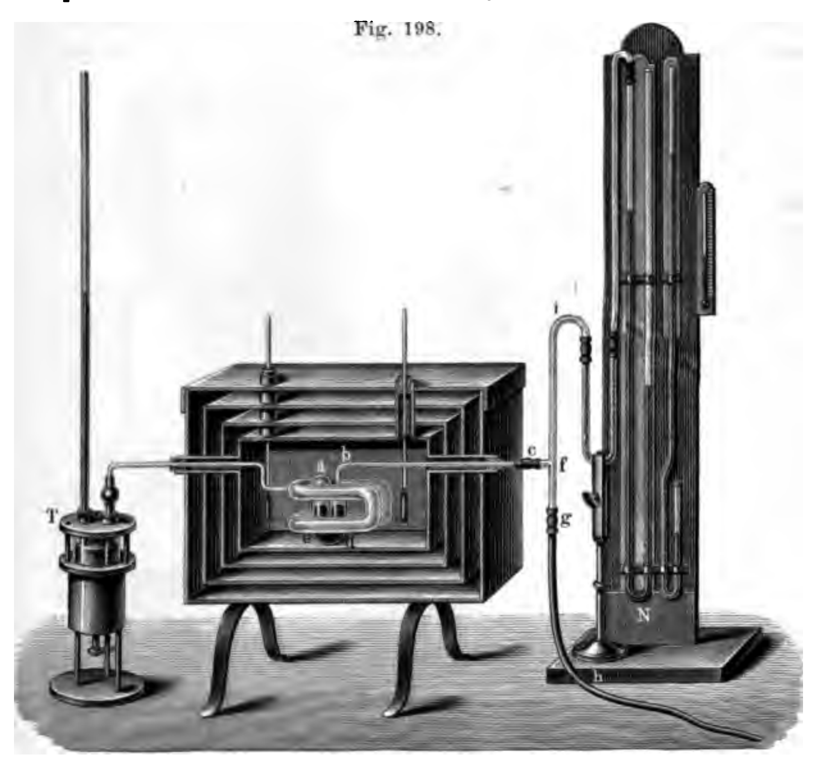
manometer versehen war, wodurch die Bestimmung des Druckes bis zu 30 Atm. ermöglicht wurde. Bei einigen Messungen verwandte Regnault statt des Quecksilberthermometers ein Luftthermometer, dessen Reservoir sich unterhalb eines Kessels befand, in welchem die zu untersuchende Flüssigkeit siedete.

Zeuner und Broch haben auf Grund der Regnaultschen Beobachtungen Tabellen der Spannkraft *p* des Wasserdampfes für verschiedene Temperaturen *t* zusammengestellt.

Der Apparat von Magnus ist in Fig. 198 abgebildet. Den Hauptteil bildet die breite U-förmige Röhre *aedb*, von der die horizontale Röhre *bc* ausgeht. Der linke Schenkel *ca*, in dem sich die zu untersuchenden Dämpfe befinden, ist im oberen Teile *a* erweitert, um den

Dämpfen einen etwas gröfseren Raum zu geben. Die Röhre *a e d b* befindet sich in einem Kasten, welcher von drei anderen Kasten umschlossen ist; hierdurch kann im inneren Raume eine recht konstante Temperatur erzielt werden, z. B. wenn man den äufseren Kasten längere Zeit hindurch mittels untergestellter Lampen erwärmt. Durch kleine Fenster in den Wänden der Kasten kann man von aufsen das Quecksilberniveau in den beiden Schenkeln der Röhre *a e d b* beobachten. Zur Messung der Temperatur t im inneren Raume dienen Quecksilberthermometer, und

Fig. 198.



vor allen Dingen ein Luftthermometer, dessen doppeltgebogenes Reservoir die Röhre *a e d b* von zwei Seiten umgiebt; T ist das Manometer des Luftthermometers (S. 21). Die Röhre bc steht in c mit der Röhre gfi in Verbindung, deren Schenkel fi zum gewöhnlichen Quecksilbermanometer N führt; neben diesem Manometer befindet sich das Barometer und das Thermometer. Der andere Schenkel fg führt zur Saugpumpe, welche bei einigen Beobachtungen durch eine Druckpumpe ersetzt wurde. Die Beobachtungen wurden auf folgende Weise angestellt: der geschlossene Schenkel aed wurde mit Quecksilber gefüllt, welches darauf bis zum Sieden erhitzt wurde; durch die Röhre cb wurde

dann eine gewisse Menge heifsen, sorgfältig durchgekochten Wassers eingegossen. Durch Neigung der Röhre liefs sich eine gewisse Menge Wasser nach a über dem Quecksilber bringen, wo sie nicht verdampfen konnte, da sie sich unter einem Drucke befand, der dem atmosphärischen fast gleichkam. Nachdem die einzelnen Teile des Apparates in der Weise angeordnet waren, wie Fig. 198 zeigt, pumpte Magnus durch die Röhre gh die Luft so lange aus, bis sich in a Wasserdämpfe zu bilden begannen und bis schliefslich das Quecksilber in den beiden Schenkeln ca und db ungefähr in gleicher Höhe stand. Bei niedrigen Temperaturen t, bei denen der Dampfdruck gering ist, mufste die Luft in dbc bedeutend verdünnt werden; betrug t nahezu 100°, so kam der Druck in dbc fast dem atmosphärischen gleich; bei $t > 100°$ mufste Luft eingepumpt werden, so dafs das Quecksilber im rechten Schenkel des Manometers N höher stand als im linken. Die gesuchte Spannkraft gesättigter Dämpfe p ist gleich $H - h_1 - h_2$, wo H den atmosphärischen Druck, h_1 die Differenz der Quecksilberstände im Manometer und h_2 die Differenz der Quecksilberstände in ae und db bedeutet; h_1 und h_2 sind positiv, wenn das Quecksilber in den linken Schenkeln des Manometers und der Röhre $aedb$ höher steht als in den rechten. Bei der Bestimmung von h_2 ist eine Korrektion wegen des Wasserdruckes über dem Quecksilber in ae anzubringen.

Die Messungsergebnisse der Spannkraft p der Wasserdämpfe von Regnault und Magnus stimmen aufserordentlich gut überein; als Beispiel führen wir einige Zahlenwerte aus den Tabellen an, welche auf Grund der empirischen Formeln $p = f(t)$ berechnet sind, die von den genannten Forschern vorgeschlagen wurden und auf die wir weiter unten zurückkommen werden:

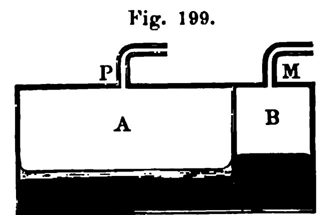
t	Regnault p	Magnus p	t	Regnault p	Magnus p
— 20°	0,927	0,916	40°	54,906	54,969
— 10	2,093	2,109	60	148,579	148,791
0	4,600	4,525	80	354,643	353,926
20	17,391	17,396	110	1075,370	1077,261

Regnault hat aufser Wasser noch für 28 andere Substanzen die Spannkraft p gesättigter Dämpfe innerhalb verschiedener Temperatur- und Druckgrenzen bestimmt. Wir führen hier einige dieser Substanzen an, wobei in Klammern die Temperaturgrenzen, in denen jede der Substanzen untersucht wurde, gegeben sind: Alkohol (— 20° bis 155°), Äthyläther (— 20° bis 120°), Schwefelkohlenstoff (— 20° bis 150°), Chloroform (+ 20° bis 165°), Benzol (— 20° bis 170°), Tetrachlor-

kohlenstoff (— 20° bis 190°), Methylalkohol (— 30° bis 150°), Aceton (+ 20° bis 140°), Siliciumchlorid (— 25° bis 65°), Terpentinöl (0° bis 200°), Citronenöl (98° bis 240°), Quecksilber (0° bis 520°), Schwefel (390° bis 570°), schweflige Säure (— 30° bis 65°), Ammoniak (— 30° bis 100°), Schwefelwasserstoff (— 25° bis 70°), Kohlensäure (— 25° bis 45° (?), letztere Temperatur ist höher als die kritische, welche 31° beträgt), Stickoxydul (— 25° bis + 40°).

§ 5. Weitere Messungen der Spannkraft gesättigter Dämpfe. Nach Regnault erschienen und erscheinen noch gegenwärtig sehr zahlreiche Untersuchungen der Spannkraft gesättigter Dämpfe verschiedener Substanzen; wir begnügen uns mit dem Hinweis auf einzelne von diesen Arbeiten. Detaillierte Tabellen der Ergebnisse und Litteraturangaben findet man in den „Physikalisch-chemischen Tabellen" von Landolt und Börnstein, sowie im „Handbuch der Physik" von A. Winkelmann, Bd. II, Abt. 2, wo die Messungsresultate der Spannkraft gesättigter Dämpfe für eine sehr grofse Anzahl verschiedener Substanzen angeführt sind; hier findet sich auch die gesamte Litteratur über diese Frage, sowie auch Hinweise zur Bestimmung des specifischen Volumens σ gesättigter Dämpfe, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

Fig. 199.

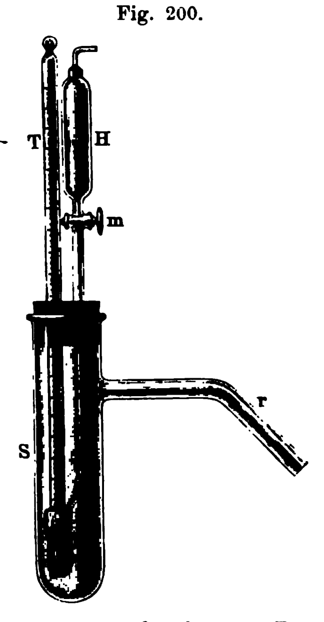


Die drei Hauptmethoden, deren man sich zur Messung der Spannkraft p gesättigter Dämpfe bedienen kann, haben wir oben (S. 710) besprochen. Besondere Eigenschaften der Flüssigkeiten verlangen in verschiedenen Fällen Änderungen in der Konstruktion der Apparate. So z. B. benutzte Regnault den in Fig. 199 schematisch dargestellten Apparat, um die Spannkraft p für Substanzen zu bestimmen, die sich nur bei hohen Drucken verflüssigen lassen, wie z. B. SO_2 und CO_2. Die beiden kommunizierenden Gefäfse A und B enthalten Quecksilber. Nach A wird durch die Röhre P die zu untersuchende gasförmige Substanz eingepumpt, die sich daselbst kondensiert; B steht mittels der Röhre M mit dem Manometer und der Druckpumpe in Verbindung, durch welche die Luft in B komprimiert wird. Der ganze Apparat befand sich in Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit, oder in einer Kältemischung behufs Erzielung einer konstanten Temperatur. Die Differenz des Quecksilberniveaus in A und B konnte vernachlässigt werden.

Ramsay und Young benutzten den in Fig. 200 abgebildeten Apparat zur Bestimmung der Funktion $p = f(t)$ nach der dynamischen Methode für geringe Mengen von Flüssigkeit. Das Reservoir des Thermometers T ist mit einer porösen Substanz b, z. B. mit Asbest

oder Wolle, umgeben; die zu untersuchende Substanz befindet sich im Trichter H, welcher mit dem Hahn m versehen ist; aus diesem führt durch den das Gläschen S verschliefsenden Pfropfen eine Röhre, deren unteres kapillares Ende gerade an der Oberfläche der Substanz b endigt, welche das Thermometerreservoir umgiebt. Das Rohr r verbindet das Gläschen S mit dem Kühler, mit dem Manometer und mit einem grofsen Gefäfs, in welchem mit Hülfe einer Pumpe der gewünschte Druck p, der jedoch nicht höher als der atmosphärische sein darf, erzeugt wird. Das Gläschen S wird in Wasser oder in einer anderen Flüssigkeit placiert, deren Temperatur höher als die gesuchte Siedetemperatur t der Flüssigkeit ist. Nach Öffnung des Hahnes m sättigt man zunächst b mit der Flüssigkeit, darauf läfst man den Hahn so weit offen, dafs die zuströmende Flüssigkeit stetig den Verlust ersetzt, welcher durch das Sieden derselben und durch den Übergang der Dämpfe durch das Rohr r zum Kühler entsteht, wo sich die Dämpfe wiederum kondensieren. Das Thermometer T zeigt den Siedepunkt t an, welcher dem Druck p entspricht.

Fig. 200.



Nach Regnault und Magnus haben sich mit der Messung der Spannkraft gesättigter Wasserdämpfe hauptsächlich Cailletet und Colardeau, Ramsay und Young und schliefslich Battelli beschäftigt; die Arbeiten dieser Forscher erschienen fast gleichzeitig im Jahre 1892. Cailletet und Colardeau gingen bis nahe zur kritischen Temperatur des Wassers, d. h. bis 365° und bis zu einem Druck von nahezu 200 Atm.; die Messungen von Ramsay und Young reichen bis zu 270° und bis zu einem Druck von 41 101 mm. Cailletet und Colardeau erhitzten Wasser in einer Stahlröhre, wobei sie das Gesamtvolumen der Flüssigkeit und des Dampfes konstant hielten und den Druck mittels eines Wasserstoffmanometers mafsen. Die Kurven $p = f(t)$ waren, unabhängig von der genommenen Wassermenge, bis zur kritischen Temperatur die gleichen, über derselben aber wichen sie voneinander ab (s. weiter unten, Kap. XIV). Ramsay und Young benutzten statt einer Stahlröhre eine Röhre von grünem Glas, auf welches Wasser auch bei hoher Temperatur nicht einwirkt, und bestimmten den Druck mittels eines Luftmanometers. Battelli wandte die isothermische Methode an (S. 711). Wir geben hier einige von den Zahlen, welche die er-

wähnten Forscher für die Spannkraft gesättigter Wasserdämpfe erhielten:

t	Regnault mm	Battelli mm	Ramsay und Young mm	Cailletet und Colardeau Atm.
100,0°	760	760,00	760	1,0
150,0	3 532	3 578,00	3 568	4,7
200,0	11 360	11 625,00	11 625	15,1
230,0	20 160	20 775,00	20 936	—
250,0	—	29 951,00	29 734	39,5
270,0	—	43 368,00	41 101	—
275,0	—	—	—	59,3
300,0	—	67 620,00	—	86,2
320,0	—	88 343,00	—	—
325,0	—	—	—	121,1
350,0	—	126 924,00	—	167,3
360,0	—	141 865,00	—	—
364,3	—	147 990,00 = 194,61 Atm.	—	—
365,0	—	—	—	200,5

Die beiden letzten Zahlen der dritten und fünften Spalte beziehen sich auf die kritische Temperatur, welche nach Cailletet und Colardeau 365°, nach Battelli 364,3° beträgt.

Untersuchungen über die Spannkraft der Dämpfe von unterkühltem Wasser haben wir bereits S. 700 erwähnt und daselbst die von Thiesen (1899) gegebene Formel angeführt. Auch haben wir die von Juhlin gefundenen Zahlenwerte der Dampfspannung p angegeben. Scheel berechnete folgende Mittelwerte:

$t =$	0°	— 5°	— 10°	— 15°	— 20°
$p =$	4,579	3,167	2,159	1,451	0,960 mm.

Die Spannkraft p gesättigter Dämpfe anderer Flüssigkeiten ist, wie bemerkt, von vielen Forschern gemessen worden. Verschiedene organische und anorganische Substanzen sind nach Regnault noch von Naccari und Pagliani, Städel, Schumann, Young, Ramsay und Young, Richardson, G. C. Schmidt, Battelli, Ferche, G. Kahlbaum u. a. untersucht worden. Die Resultate dieser Messungen findet man in den Tabellen physikalischer Gröfsen.

Barus untersuchte Schwefel, Kadmium, Zink und Wismut bei verschiedenen Drucken p zwischen Null und 1 Atm., indem er einen Apparat, welcher hohe Temperaturen aushielt, benutzte. Wir geben hier einige von den Barusschen Zahlen:

Schwefel		Kadmium		Wismut		Zink	
t	p	t	p	t	p	t	p
390°	272,3 mm	549°	22 mm	1199°	32 mm	684°	28 mm
420	472,1 „	574	32 „	1211	86 „	699	35 „
450	779,9 „	620	75 „	1260	97 „	710	42 „
480	1232,7 „	667	157 „			736	62 „
500	1635,3 „	702	262 „			758	99 „
530	2422,0 „	729	381 „			802	166 „
550	3086,6 „	750	517 „			838	264 „
570	3877,1 „	760	624 „			863	368 „
		770	766 „			900	557 „
						933	767 „

Sajontschewski und Nadeshdin haben die Spannkraft p für einige organische Flüssigkeiten bis zur kritischen Temperatur bestimmt.

Die Spannkraft gesättigter Quecksilberdämpfe ist von Regnault, Ramsay und Young (1881 und 1886), Hagen (1882), H. Hertz (1882), Mac Leod (1883), Young (1891), Pfaundler (1897), van der Plaats, Cailletet, Colardeau und Rivière (1900), Müller-Erzbach (1901) und Morley (1904) untersucht worden. Die von Regnault und Hagen gefundenen Zahlen sind für niedrige Drucke ohne Zweifel zu grofs; am zuverlässigsten sind für niedrige Drucke die Zahlen von H. Hertz; auf Grund der bei höheren Temperaturen angestellten Beobachtungen berechnete Hertz die Spannkraft bei niedrigen Temperaturen, wobei er eine Formel benutzte, welche weiter unten angeführt wird. Nachstehend geben wir die Hertzschen Zahlen, sowie einige von Regnault und Hagen:

t	Regnault mm	Hagen mm	Hertz mm	t	Hertz mm
0°	0,0200	0,015	0,000 19	110°	0,478
10	0,0268	0,018	0,000 50	120	0,779
20	0,0372	0,021	0,001 3	130	1,24
30	0,0530	0,026	0,002 0	140	1,93
40	0,0767	0,033	0,006 3	150	2,93
50	0,1120	0,042	0,013	160	4,38
60	0,1643	0,055	0,026	170	6,41
70	0,2410	0,074	0,050	180	9,23
80	0,3253	0,102	0,093	190	13,07
90	0,5142	0,144	0,165	200	18,25
100	0,7455	0,210	0,285	210	25,12
				220	34,90

Ramsay und **Young**, sowie auch **Pfaundler** erhielten Zahlen, die mit den **Hertz**schen gut übereinstimmen. **Hagen** fand, dafs bei 15° die Spannkraft 0.0195 mm beträgt; **Hertz** berechnete sie auf 0,000 82 mm; die Versuche von **Pfaundler** ergeben 0,000 81 mm.

Müller-Erzbach berechnete die Spannkraft der Dämpfe aus der beobachteten Verdampfungsgeschwindigkeit. Für Quecksilber findet er

$t =$	14°	16.5°
$p =$	0,000 955	0.001 81 mm.

van der Plaats fand $p = 0,0047$ mm bei 0° und 0,008 mm bei 10°. In neuester Zeit hat **Morley** (1904) folgende Werte durch Messung erhalten:

$t =$	16°	30°	40°	50°	60°	70°
$p =$	0,0010	0,0027	0,0052	0,0113	0,0214	0,0404 mm.

Durch Anwendung einer empirischen Formel berechnet er $p = 0,0004$ mm bei 0°.

Regnault und **Young** (1891) haben die Spannkraft p für **Quecksilberdämpfe bei höheren Temperaturen** bestimmt. Wir geben hier einige von diesen Zahlen:

t	Regnault mm	Young mm	t	Regnault mm	Young mm
180°	11,00	8,41	360°	797,74	803,7
200	19.90	16,81	380	1139,65	1127,5
220	34,70	31,64	400	1587,96	1548,5
240	58,82	56,55	420	2177,53	2085,0
260	96,73	96,46	440	2933,99	2757,0
280	155,17	157,8	460	3888,14	3586,0
300	242,15	248,6	480	5072,43	4596,0
320	368,73	378,5	500	6520,25	—
340	548,43	559,1	520	8264,96	—

Cailletet, Colardeau und **Rivière** (1900) haben folgende Werte gefunden

$t =$	400°	450°	500°	550°	600°	700°	800°	880°
$p =$	2,1	4,25	8,0	13,8	22,3	50,0	102,0	162,0 Atm.

Die Dampfspannung **verflüssigter Gase** ist von **Faraday, Bunsen, Pictet, Cailletet, Vincent** und **Chappuis, Wroblewski, Olszewski, Amagat, Chappuis** und **Rivière, Ansdell, Estreicher, Blümcke, Knietsch, Baly, Travers** und

Jaquerod (1903), Fischer und Alt (1902), Du Bois und Wills Kuenen und Robson u. a. bestimmt worden. Die Methoden, welche von vielen der genannten Forscher angewandt wurden, haben wir in dem Abschnitt über die Kondensation der Gase (S. 675 bis 694) kennen gelernt.

Faraday (1845) hat Cl_2, SO_2, NH_3, SH_2, CO_2, N_2O, C_2H_4, HCl HJ, AsH_3, $BoFl_3$ und C_2N_2 untersucht. Wir geben nachstehend diejenigen Temperaturen, bei denen die Spannung von SO_2, C_2N_2 und NH_3 nach den Beobachtungen von Faraday ganzen Zahlen von Atmosphären entspricht:

p	SO_2	C_2N_2	NH_3
1 Atmosphäre	— 10,75°	— 21,75°	— 36,8°
2 „	+ 0,60	— 8,00	— 25,0
3 „	8,75	+ 2,50	— 14,5
4 „	16,00	11,50	— 5,0
5 „	22,10	20,00	+ 1,5
6 „	—	—	+ 6,5

Wir geben ferner die Beobachtungsergebnisse für einige andere Substanzen:

I. Wasserstoff. Die bisher einzigen umfangreichen Messungen rühren von Travers und Jaquerod (1903) her; *T* ist die absolute Temperatur nach dem Heliumthermometer. Wir führen nur einige Zahlen an:

p	*T*	*p*	*T*
800 mm	20,60°	500 mm	19,03°
780 „	20,51	400 „	18,35
760 „	20,41	300 „	17,57
740 „	20,31	200 „	16,58
720 „	20,21	150 „	15,95
700 „	20,12	100 „	15,14
650 „	19,87	50 „	14,11
600 „	19,61		(—258,89°)

II. Sauerstoff. Beobachter: Wroblewski (—145° bis —125°), Olszewski (— 211,5° bis — 146,8° und —130° bis — 118°), Estreicher (—221° bis —182°), Travers und Jaquerod (—195,8° bis — 182,3°) und Baly (—196° bis —282°).

Wroblewski	
t	*p*
— 145,2°	17,20 Atm.
— 135,1	29,46 "
— 125,2	41,15 "

Estreicher		Olszewski			
t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
— 221,0°	7,5 mm	— 211,5°	9,00 mm	— 130,3°	32,6
— 208,6	14,5 "	— 181,4	1,00 Atm.	— 129,0	34,4
— 204,8	31,8 "	— 175,4	2,16 "	— 128,0	36,3
— 198,7	91,8 "	— 166,1	4,25 "	— 126,8	38,1
— 194,0	179,1 "	— 159,9	6,23 "	— 125,6	40,4
— 190,5	279,1 "	— 155,6	8,23 "	— 124,0	43,0
— 185,8	479,1 "	— 151,6	10,24 "	— 122,6	45,5
— 183,1	629,1 "	— 148,6	12,3 "	— 121,6	46,7
— 182,56	743,8 "	— 146,8	13,7 "	— 120,7	47,6
				— 119,5	49,7
				— 118,8	50,8

Baly (absolute Temperaturen):

T	*p*	*T*	*p*
77°	138,4 mm	86°	449,0 mm
80	220,0 "	88	560,0 "
82	281,8 "	90	687,5 "
84	359,0 "	91	761,5 "

Travers und Jaquerod (absolute Temperaturen):

p	*T*	*p*	*T*
800 mm	90,70°	500 mm	86,39°
780 "	90,45	450 "	85,47
760 "	90,20	400 "	84,49
740 "	89,95	350 "	83,41
720 "	89,68	300 "	82,19
700 "	89,43	250 "	80,80
650 "	88,75	200 "	79,17
600 "	88,01	150 "	77,17
			(— 195,83°)

III. Stickstoff. Beobachter: Wroblewski (— 158,4° bis — 146,3°), Olszewski (— 225° bis — 146°), Baly, Fischer und Alt.

Wroblewski		Olszewski	
t	p	t	p
— 158,42°	14,82 Atm.	— 225,0° (fest)	4 mm
— 154,95	18,38 „	— 214,0	60 „
— 151,85	23,48 „	— 194,4	1 Atm.
— 146,35	32,08 „	— 156,5	17 „
		— 148,2	31 „
		— 146,0	35 „

Fischer und Alt (chemisch reiner Stickstoff):

p	t	p	t
760 mm	— 195,67°	150 mm	— 206,95°
700 „	— 196,35	120 „	— 208,24
600 „	— 197,56	110 „	— 208,77
500 „	— 198,97	100 „	— 209,35
400 „	— 200,60	95 „	— 209,68
300 „	— 202,58	90 „	— 210,06
200 „	— 205,20	86±4 „	— 210,52 (fest)

Baly verglich die Dampfdrucke von chemisch reinem und von atmosphärischem Stickstoff; der erstere ist größer.

IV. Chlor. Beobachter: Knietsch.

t	p	t	p	t	p	t	p
— 88°	37,5 mm	— 37,6°	760,0 mm	+ 20°	6,62 Atm.	+ 80°	28,40 Atm.
— 80	62,5 „	— 30,0	1,2 Atm.	+ 30	8,75 „	+ 90	34,50 „
— 70	118,0 „	— 20,0	1,84 „	+ 40	11,50 „	+ 100	41,70 „
— 60	210,0 „	— 10,0	2,63 „	+ 50	14,70 „	+ 110	50,80 „
— 50	350,0 „	0°	3,66 „	+ 60	18,60 „	+ 120	60,40 „
— 40	560,0 „	+ 10	4,95 „	+ 70	23,00 „	+ 146	71,70 „

V. Brom und Jod. Beobachter: Ramsay und Young.

p	Br t (fest)	J t (fest)	p	Br t	J t (flüssig)
20 mm	— 16,65°	+ 85,0°	200 mm	+ 23,45°	+ 137,05°
30 „	— 12,0 (flüssig)	+ 92,2	300 „	+ 33,04	+ 150,7
			400 „	+ 40,45	+ 160,9
50 „	— 5,05	+ 102,15	500 „	+ 46,8	+ 169,05
70 „	—	+ 109,05	600 „	+ 51,95	+ 176,0
90 „	—	+ 114,15 (flüssig)	700 „	+ 56,3	+ 182,0
			760 „	+ 58,75	+ 185,3
100 „	+ 8,20	+ 117,0			
150 „	+ 16,95	+ 128,9			

VI. Ammoniak. Beobachter: Faraday, Regnault, Pictet, Blümcke. Letzterer fand:

t^0	— 18,5°	0	34,0	63,5
p Atm.	1,91	4,22	12,80	28,04.

VII. Chlorwasserstoff. Beobachter: Faraday, Ansdell. Letzterer fand:

t^0	+ 4,0°	13,8	22,0	33,4	44,8	50,56.
p Atm.	29,8	37,75	45,75	58,85	75,20	85,33.

VIII. Kohlenoxyd. Beobachter: Wroblewski.

t^0	— 143,33°	— 148,46	— 151,57	— 155,00	— 157,45
p Atm.	30,98	22,76	19,32	15,98	14,22.

IX. Stickoxydul. Beobachter: Faraday, Regnault, Janssen und Cailletet. Letzterer erhielt:

t^0	— 92°	— 80	— 70	— 60	— 50	— 40	— 34
p Atm.	1	1,90	3,15	5,05	7,63	11,02,	13,19.

X. Stickoxyd. Beobachter: Olszewski.

t	p	t	p	t	p
— 176,5° (fest)	18 mm	— 129°	10,6 Atm.	— 100,9°	49,9 Atm.
— 167,0 (fest)	138 „	— 119	20,0 „	— 97,5	57,8 „
— 153,6 (flüssig)	1,0 Atm.	— 110	31,6 „	— 93,5	71,2 „
— 138,0	5,4 „	— 105	41,0 „		

XI. Schwefelwasserstoff. Beobachter: Faraday, Regnault, Olszewski. Letzterer fand:

t^0	— 63,5°	0	18,2	50,0	52,0
p Atm.	1	10,25	16,95	35,56	37,17.

XII. Schweflige Säure. Beobachter: Faraday, Regnault, Sajontschewski, Pictet, Blümcke. Wir geben hier einige Zahlen:

Saiontschewski		Pictet		Blümcke	
t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
+ 50°	8,43 Atm.	— 30°	0,36 Atm.	— 19,5°	0,60 Atm.
+ 70	14,31 „	— 20	0,61 „	— 11,5	0,95 „
+ 90	22,47 „	— 10	1,00 „	0	1,51 „
+ 100	27,82 „	0	1,51 „	+ 35,0	5,45 „
+ 120	41,56 „	+ 10	2,35 „	+ 46,7	7,55 „
+ 140	60,00 „	+ 30	4,60 „	+ 65,0	12,83 „
+ 150	71,45 „	+ 50	8,30 „	+ 77,5	17,12 „
				+ 98,2	26,96 „

XIII. Kohlensäure. Beobachter: Faraday, Regnault, Andrews, Cailletet, Amagat, Du Bois und Wills, Kuenen und Robson (1902). Wir führen einige von den Zahlen an:

Andrews		Cailletet		Amagat	
t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
0°	35,04 Atm.	— 80°	1,00 Atm.	0°	34,3 Atm.
5,45	40,44 „	— 70	2,08 „	10,0	44,2 „
11,45	47,04 „	— 60	3,90 „	20,0	56,3 „
16,92	53,76 „	— 50	6,80 „	30,0	70,7 „
22,22	61,13 „	— 40	10,25 „	30,5	71,5 „
25,39	65,79 „	— 34	12,70 „	31,0	72,3 „
28,30	70,39 „			31,35	72,9 „
31,21	77,00 „				

Kuenen und Robson:

t	*p*	*t*	*p*
0°	34,3 Atm.	— 30°	14,0 Atm.
— 5	30,0 „	— 40	9,82 „
— 10	26,0 „	— 50	6,60 „
— 15	22,4 „	— 55	5,35 „
— 20	19,3 „	— 60	4,30 „ (flüssig) 3,97 „ (fest)

Die auf feste Kohlensäure bezüglichen Versuche von Du Bois und Wills haben wir bereits S. 700 angeführt.

XIV. Äthylen. Beobachter: Cailletet, Olszewski, Amagat.

Cailletet				Olszewski			
t	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*	*t*	*p*
— 103°	1 Atm.	+ 8°	56 Atm.	— 122°	146,0 mm	— 132,0°	56,0 mm
+ 1	45 „	+ 10	60 „	— 126	107,0 „	— 139,0	31,0 „
+ 4	50 „	—	—	— 129,7	72,0 „	— 150,4	9,8 „

XV. Methan. Beobachter: Olszewski.

t	*p*	*t*	*p*
— 201,5° fest.	5 mm	— 126,8°	11,0 Atm.
— 185,5 „	80 „	— 110,6	21,4 „
(Schmelzpunkt)		— 105,8	26,3 „
— 164,0	1,0 Atm.	— 93,3	40,0 „
— 153,8	2,24 „	— 85,4	49,0 „
— 138,5	6,2 „	— 81,8	54,9 „

Wir haben hier die Bestimmungsmethoden der Spannkraft gesättigter Dämpfe betrachtet und Zahlenwerte der Spannkraft angeführt, welche von einigen Forschern gefunden worden sind. Mit den verschiedenen Versuchen einer empirischen oder theoretischen Bestimmung der Funktion $p = f(t)$ werden wir uns weiter unten bekannt machen.

Der Vollständigkeit wegen bemerken wir noch, dafs die Dampfspannung eines Gemisches von mehreren Flüssigkeiten, die sich wechselseitig nicht lösen (Tl. I), gleich ist der Summe der Dampfspannungen der einzelnen Flüssigkeiten, wie dies das Daltonsche Gesetz fordert (Tl. I). Die Versuche von Regnault mit Wasser und Schwefelkohlenstoff, mit Wasser und Tetrachlorkohlenstoff und schliefslich mit Wasser und Benzol bestätigten dieses vollkommen. Die Dampfspannung der Mischungen oder Lösungen von Flüssigkeiten werden wir weiter unten betrachten.

§ 6. **Formeln für die Spannkraft gesättigter Dämpfe.** Es ist bisher nicht gelungen, einen streng rationellen Ausdruck für die Funktion $p = f(t)$ aufzustellen, d. h. einen solchen, welcher nur auf die Prinzipien der Thermodynamik und auf bestimmte Hypothesen über die Struktur der Substanz begründet wäre. Die sehr zahlreichen von verschiedenen Forschern angewandten Formeln sind gröfstenteils rein empirische; sie sind deshalb von Wert, weil sie kurz und öfters recht genau die grofse Anzahl von beobachteten Werten zum Ausdruck

bringen und dadurch umfangreiche Tabellen ersetzen; mit ihrer Hilfe kann man ferner die Werte von p für diejenigen Temperaturen finden, welche zwischen den Temperaturen liegen, bei denen die Beobachtungen angestellt werden. Sie dienen also zur Interpolation, können aber nicht zur Extrapolation, d. h. zur Bestimmung der Werte von p bei solchen t dienen, welche aufserhalb des untersuchten Temperaturintervalles liegen.

Es giebt ferner eine recht grofse Zahl theoretischer Formeln, die auf mathematischem Wege abgeleitet sind. Als rationelle können diese indes nicht gelten, da ihre Ableitung entweder auf nur angenähert richtigen Voraussetzungen beruht oder auf empirischen Ausdrücken anderer Gröfsen, von denen man zur Gröfse p übergehen kann. So zum Beispiel wird die Form der Funktion $p = f(t)$ bestimmt, wenn man annimmt, dafs gesättigte Dämpfe die Eigenschaften idealer Gase besitzen. Desgleichen wird die Form der Funktion $p = f(t)$ bestimmt, wenn man z. B. annimmt, dafs die Gröfse $\frac{p\,\sigma}{\varrho}$, wo ϱ die latente Verdampfungswärme, σ das specifische Volumen der Dämpfe bedeutet, eine lineare Funktion der Temperatur ist; dieses ist für viele Substanzen angenähert richtig. Die auf Grund solcher Voraussetzung abgeleitete Form der Funktion $p = f(t)$ ist offenbar ebenfalls als empirische zu betrachten.

Die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Gröfse p von t kann in der Form einer Kurve dargestellt werden. So verfuhr Regnault; er trug auf einer grofsen Kupferplatte Koordinatenachsen auf, bezeichnete durch Punkte die einzelnen zusammengehörigen Werte p und t, die experimentell gefunden waren, und legte dann eine glatte Kurve durch diese Punkte oder, richtiger gesagt, durch denjenigen Streifen, in dem diese mehr oder weniger regelmäfsig gruppiert waren.

Man hat vielfach versucht, eine derartige Beziehung zwischen den Gröfsen p für verschiedene Flüssigkeiten zu finden, welche es ermöglicht, durch Bestimmung der Funktion $p = f(t)$ für eine Flüssigkeit, diese für alle übrigen festzustellen. Den ersten Versuch in dieser Richtung bildet das sogenannte Daltonsche Gesetz: die Spannkraft gesättigter Dämpfe ist bei gleich weit vom normalen Siedepunkt entfernten Temperaturen für alle Flüssigkeiten die gleiche. Ure und Regnault haben nachgewiesen, dafs dieses Gesetz allgemein nicht richtig ist; die neuesten Untersuchungen von G. C. Schmidt haben indes erwiesen, dafs dieses Gesetz für einige Gruppen von Substanzen innerhalb nicht zu grofser Intervalle sehr angenähert gültig ist. So entsprechen gleichen Druckänderungen p für die sechs Säuren: Ameisen-, Essig-, Propion-, normale Butter-, Isobutter- und Isovaleriansäure auch beinahe gleiche Temperaturänderungen, obwohl die Temperaturen selbst für sie verschieden sind, denn die erste der

genannten Säuren siedet bei $t_1 = 100{,}5^0$, die letzte bei $t_2 = 174{,}7^0$. Diese Temperaturen entsprechen $p = 760$ mm. Bei $p = 10$ mm haben wir $t'_1 = -2{,}3^0$ und $t'_2 = 70{,}9^0$. Diese Zahlen ergeben $t_1 - t'_1 = 102{,}8$ und $t_2 - t'_2 = 103{,}8$, also ein mit dem Daltonschen Gesetz bemerkenswert übereinstimmendes Resultat. Ein anderes Beispiel giebt Landolt. Für Alkohole ist, wie G. C. Schmidt in einer anderen Arbeit dargethan hat, das Gesetz schon nicht mehr zutreffend; für chemisch gar nicht verwandte Substanzen erweist es sich als vollkommen falsch. Es genügt, darauf hinzuweisen, dafs die Dampfspannung des Benzols unter 80° gröfser als diejenige des Alkohols, über 80° aber kleiner als diese ist. Kahlbaum hat eine grofse Zahl von ähnlichen Fällen gefunden; so sind z. B. die Siedepunkte bei 760 mm von Phenol 181,4°, von Anilin 183,9, dagegen bei 6 mm von Phenol 65,3°, von Anilin 60,5°. Kahlbaum findet, dafs Stoffe, bei welchen die Differenz der Siedetemperaturen (bei 760 mm und 10 mm) grofs ist, sich auch durch eine grofse Molekulardispersion auszeichnen.

Es scheint, dafs das Gesetz von Dühring in vielen Fällen der Wirklichkeit bedeutend näher kommt; dieses wird ausgedrückt durch die Formel

$$\frac{t'_1 - t_1}{t'_2 - t_2} = q \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

wo t'_1 und t'_2 die Temperaturen bedeuten, bei denen die Dampfdrucke zweier Substanzen gleich $p' = 760$ mm sind, t_1 und t_2 die Temperaturen, bei denen die Drucke einen beliebigen gleichen Wert p haben; q ist endlich eine für jedes Paar Substanzen konstante Gröfse. Nach dem Daltonschen Gesetz ist für alle Paare von Substanzen $q = 1$. Bezieht man sämtliche Substanzen auf Wasser, so ist $t_2 = 100$, und wir haben dann

$$\frac{t'_1 - t_1}{100 - t_2} = q \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1, a)$$

Dühring hat die Gröfse q für viele Substanzen bestimmt, indem er sie auf Wasser bezog ($q = 1$); er erhielt Werte von 0,522 (für CO_2) bis 2,292 (für Schwefel).

Ramsay und Young wandten die Formel

$$\frac{T'_1}{T'_2} = \frac{T_1}{T_2} + c\,(T'_2 - T_2) \quad \ldots \ldots \quad (2)$$

an, wo T_1 und T'_1 die absoluten Temperaturen für die eine Substanz T_2 und T'_2 — für die andere Substanz bei den Drucken p und p' bedeutet; der Faktor c ist überhaupt sehr klein. Ist $c = 0$, so geht wie leicht ersichtlich, (2) in (1) über. Die Untersuchungen von Richardson u. a. bestätigten vollkommen die Anwendbarkeit der Formel (2). Everett (1902) und Moss (1903) haben an die Formel (2) einige rein mathematische Betrachtungen geknüpft.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Formeln über, welche für die Funktion $p = f(t)$ vorgeschlagen worden sind; ihre Zahl ist sehr grofs; fünf von ihnen sind aber aus verschiedenen Gründen von besonderer Wichtigkeit, und diesen wenden wir uns zunächst zu.

1. Youngsche Formel (1807); sie hat die Form

$$p = (a + bt)^m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wo a, b und m Konstanten sind. Tredgold, Coriolis, Dulong, Mellet, Pambour u. a., welche in der von Egen im Jahre 1833 zusammengestellten Übersicht genannt werden, haben die Youngsche Formel benutzt.

Für Wasserdämpfe haben wir folgende Ausdrücke:

Tredgold . . . . $p = 10\left(\frac{t + 75}{85}\right)^5$,

Coriolis . . . . $p = 760\left(\frac{1 + 0{,}01878\,t}{2{,}878}\right)^{5{,}355}$,

Dulong . . . . $p = 760\,[1 + 0{,}007153\,(t - 100)]^5$.

2. Rochesche Formel; sie wurde auch von August vorgeschlagen und lautet

$$p = p_0 b^{\frac{t}{1 + ct}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wo p_0 die Spannkraft bei $t = 0$ und b und c konstante Zahlen sind. Man kann dieselbe in der Form

$$lg\,\frac{p}{p_0} = \frac{ht}{1 + ct} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4,\text{a})$$

schreiben.

Roche selbst schrieb diese Formel in der Form

$$p = 760 \,.\, 10^{\frac{ax}{1 + cx}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4,\text{b})$$

wo $x = t - 100$ ist. Für Wasserdämpfe findet er $a = 0{,}1644$, $c = 0{,}03$.

Dulong hat in einer Tabelle die Zahlen zusammengestellt, welche man für Wasserdampf nach den Formeln von Tredgold, Coriolis, Dulong und Roche erhält; Regnault benutzte ebenfalls die Rochesche Formel in der Form

$$p = a \,.\, \alpha^{\frac{x}{1 + mx}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4,\text{c})$$

wo $x = t + 20$ ist. Clapeyron, August, Wrede und Holtzmann versuchten die Rochesche Formel theoretisch zu entwickeln, doch hatten diese Versuche keinen Erfolg. Clausius zeigte, dafs die Rochesche Gleichung unter der Voraussetzung abgeleitet werden kann,

dafs die Dämpfe bis zur Sättigung den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen.

Magnus drückte die Resultate seiner Untersuchungen des Wasserdampfes durch die Rochesche Formel aus, indem er ihr die Form

$$p = p_0 \cdot 10^{\frac{at}{b+t}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4, d)$$

gab, wo $p_0 = 4{,}525$ mm, $a = 7{,}4475$, $b = 234{,}69$. Überhaupt erweist sich die Rochesche Formel als gut verwendbar; Brown und Sajontschewski haben sie unter verschiedenen Umformungen benutzt.

3. Biotsche Formel. Im Jahre 1801 folgerte Dalton aus seinen Beobachtungen, dafs p in geometrischer Progression wächst, wenn t in arithmetischer Progression zunimmt. Dieses führt zur Formel $p = p_0 a^t$, wonach $lg\,p = b + ct$. Biot war der erste, der eine andere Formel für $lg\,p$ in Vorschlag brachte, und zwar:

$$lg\,p = a + b\alpha^t + c\beta^t \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Diese Formel mufs als die wichtigste von allen angesehen werden; sie ist am häufigsten benutzt worden und wird noch gegenwärtig benutzt, wobei man sich oft mit zwei Gliedern begnügt:

$$lg\,p = a + b\alpha^t \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5, a)$$

Unter dem Zeichen lg wird der gewöhnliche Briggsche Logarithmus verstanden, welcher für die Praxis bequemer als der natürliche Logarithmus ist.

Regnault benutzte die Biotsche Formel, um die Resultate seiner zahlreichen Untersuchungen der Dampfspannung des Wassers und anderer Flüssigkeiten zum Ausdruck zu bringen. In vielen Fällen schrieb Regnault die Biotsche Formel in der Form

$$lg\,p = a + b\alpha^\tau + c\beta^\tau \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5, b)$$

hier ist $\tau = t + n$, wobei n eine bestimmte Zahl ist; mit anderen Worten, τ ist eine Temperatur, die nicht von 0^0 der Celsiusskala, sondern von einem anderen Punkte an gerechnet wird.

Für Wasserdampf giebt Regnault drei Formeln.

a) Für t zwischen 0^0 und 100^0:

$$lg\,p = a - b\alpha^t + c\beta^t \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (6, a)$$

Die von Regnault gegebenen Zahlenwerte der Konstanten waren nicht ganz richtig, wie Moritz (in Tiflis) gezeigt hat.

Die verbesserten Werte sind folgende:

$$a = 4{,}7393707;\; lg\,\alpha = 0{,}996725536 - 1,\; lg\,\beta = 0{,}006864937,$$
$$lg\,b = 0{,}611740767, \qquad lg\,c = 0{,}131990711 - 2.$$

b) Für t zwischen -20^0 und 0^0

$$p = a + b\alpha^{t+32} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6, b)$$

$$a = -0{,}08038,\; lg\,b = 0{,}6024724 - 1,\; lg\,\alpha = 0{,}0333980.$$

c) Für sämtliche t von 20° bis + 230°, insbesondere von 100° bis 230°:

$$lg\,p = a - b\,\alpha^{t+20} - c\,\beta^{t+20} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6,c)$$

$a = 6{,}2640348$, $lg\,\alpha = 0{,}998343862 - 1$, $lg\,\beta = 0{,}994049292 - 1$,
$lg\,b = 0{,}6924351$, $lg\,c = 0{,}1397743$.

Gnusin (1899) hat gezeigt, dafs die drei Regnaultschen Formeln für Wasserdampf durch eine einzige von der Form

$$\sqrt[V]{p} = a + bt + ct^2 + dt^3$$

ersetzt werden können, wobei aber die Koeffizienten in den drei Intervallen — 20° bis 46°, 46° bis 157° und 157° bis 230° verschiedene Zahlenwerte besitzen.

Wir geben nachstehend die von Regnault für einige Substanzen gefundenen Werte der Konstanten, wobei wir für dieselben die allgemeine Formel

$$lg\,p = a + b\,\alpha^{t+n} + c\,\beta^{t+n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

wählen:

	n	a	b	c	$lg\,\alpha$	$lg\,\beta$
yläther . .	+ 20	5,0286298	+ 0,0002284	— 3,1906390	0,0145775	0,9968777—1
ylalkohol .	+ 20	5,4562028	— 4,9809960	+ 0,0485397	0,9970857—1	0,9409485—1
ton	— 22	5,6092711	— 3,1660222	— 0,1479018	0,9369193—1	0,9827856—1
oroform . .	— 20	5,2253893	— 2,9531281	— 0,0668673	0,9974144—1	0,9868176—1
4	+ 20	12,0962331	— 9,1875180	— 1,9674890	0,9997120—1	0,9949780—1
. . . . . .	+ 20	5,4011662	— 3,4405663	— 0,2857386	0,9977623—1	0,9911997—1
cksilber . .	0	5,6640459	— 7,7449870	+ 0,3819711	0,9987562—1	0,9880938—1
. . . . .	+ 26	5,6771989	— 2,2651888	+ 0,6888035	0,9947089—1	0,9910406—1
. . . . .	+ 28	5,5881602	— 2,0718690	+ 0,0145224	0,9966926—1	0,9579740—1
3	+ 22	11,5043330	— 7,4503520	— 0,9449674	0,9996014—1	0,9939729—1
. . . . .	+ 28	5,6663790	— 3,0146890	— 0.1465400	0,9962989—1	0,9872900—1

Zeuner hat sehr bequeme Tabellen zur Berechnung der Spannkräfte p nach den Regnaultschen Formeln zusammengestellt; ähnliche Tabellen hat er auch für die Berechnung der Gröfsen $\frac{1}{p}\frac{dp}{dt}$ gegeben.

Regnault bemerkt, dafs das dritte Glied der Formel (5) nicht von grofser Bedeutung ist und dafs α für alle Substanzen fast gleich. und zwar im Mittel $\alpha = 0{,}9932$ ist. Bartoli und Stracciati nahmen daher die Formel

$$lg\,p = a + b\,(0{,}9932)^t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7,a)$$

an, welche, wie sich erwies, die Resultate von 156 verschiedenen Beobachtungsreihen sehr gut zum Ausdruck bringt.

Die Biotsche Formel von der Form (5), (5, a) oder (7) ist von vielen Forschern nach Regnault benutzt worden, unter diesen von Ramsay und Young, Batelli, S. Young, Naccari und Pagliani, G. C. Schmidt, Grassi, Schumann, Landolt, Vincent und Chappuis u. a.

Wir geben noch zwei Beispiele, die von besonderem Interesse sind.

Quecksilber. Ramsay und Young schreiben die Formel

$$lg p = a + b \alpha^{t-160}.$$

$$a = 4{,}493745,\ b = -3{,}890276,\ lg \alpha = 1{,}9980029.$$

Wasser. Batelli nimmt die Formel

$$lg p = a + b \alpha^t + c \beta^t$$

an und findet

	a	b	c	$lg\,\alpha$	$lg\,\beta$
— 10 bis 100°	4,7325067	0,0137486	— 4,101985	0,00701402	0,99670488—1
100 „ 200°	6,2098803	— 2,190434	— 5,015341	0,98524460—1	0,99824205—1
200 „ 300°	6,3210426	— 2,248200	— 5,025107	0,98640132—1	0,99824089—1

4. Bertrandsche Formeln. Wir gehen zu den Formeln über, welche theoretisch auf Grund gewisser Voraussetzungen oder auf Grund anderer Formeln, die indes zweifellos empirischen Charakters sind, entwickelt wurden. Hierher gehören die Formeln von Bertrand und die Formeln von Dupré-Hertz, welche wir weiter unten besprechen werden. Sämtliche Ableitungen stützen sich auf die Grundformel (52) S. 701, in welcher in jedem Falle die Gröfse s im Vergleich zu σ vernachlässigt werden kann. Wir nehmen also an, es sei

$$\varrho = A T \sigma \frac{\partial p}{\partial t} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (8)$$

wo ϱ die latente Verdampfungswärme, σ das specifische Volumen des gesättigten Dampfes bedeutet; die Bestimmungsmethoden der letzten Gröfse werden wir weiter unten besprechen. Bertrand giebt vier verschiedene Formeln, welche wir hier unter kurzem Hinweis auf die Methode ihrer Ableitung aus Formel (8) anführen.

a) Bertrand findet, dafs man für Wasserdampf setzen kann $p\sigma = R(T + a)$ und $\varrho = m - nT$. Sodann ergiebt (8)

$$\frac{dp}{p} = \frac{m - nT}{ART(T + a)}\, dt.$$

Durch Integration erhält man hieraus den Ausdruck

$$p = K \frac{T^{\alpha}}{(T + a)^{\beta}} \quad \ldots \ldots \quad (9,a)$$

Für Wasser ist $\alpha = 79{,}623$, $\beta = 88{,}578$, $a = 126{,}37$ und $\log K = 34{,}21083$.

b) Zeuner hat für verschiedene Substanzen Tabellen für die Gröfsen $\varphi = \frac{A p \sigma}{\varrho}$ gegeben. Für einige Substanzen ändert sich φ nicht sehr rasch mit der Temperatur. Setzt man $\varphi = \frac{1}{n}$, wo n eine konstante Zahl ist, so ergiebt (8) $np = T \frac{\partial p}{\partial t}$, wonach

$$p = K T^{n} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9,b)$$

Bertrand giebt die Werte K und n für Hg ($n = 13{,}35$), CO_2 ($n = 7{,}5$) und Alkohol ($n = 17{,}2$).

c) Für viele Substanzen kann man setzen

$$\varphi = \frac{A p \sigma}{\varrho} = a T - b.$$

So z. B. ist für Wasser $\varphi = 0{,}000254758\, T - 0{,}019131$. Formel (8) ergiebt

$$\frac{dt}{T(a T - b)} = \frac{dp}{p}.$$

Dem Integral dieses Ausdruckes kann leicht die Form

$$p = K \left(\frac{T - \lambda}{T}\right)^{n} \quad \ldots \ldots \quad (9,c)$$

gegeben werden, wo K, $n = \frac{1}{b}$ und $\lambda = \frac{b}{a}$ konstante Zahlen sind. Die Formel (9, c) wird gewöhnlich die Bertrandsche Formel genannt.

Bei der Bestimmung von n und λ für verschiedene Substanzen bemerkte Bertrand, dafs man den Exponenten n innerhalb weiter Grenzen ändern und durch entsprechende Wahl des Wertes von λ Formeln erhalten kann, welche fast gleich gut mit den Beobachtungsresultaten übereinstimmen. So z. B. kann man für Wasserdämpfe annehmen

$n =$	43	50	74	100
$\lambda =$	88,3	78,3	56,7	43,2

Selbstverständlich ändert sich auch der Faktor K mit n und λ.

Bertrand nahm für viele Substanzen $n = 50$ an, d. h. er setzte

$$p = K \left(\frac{T - \lambda}{T}\right)^{50}$$

Dann ergeben sich für λ unter anderem folgende Zahlen

	λ		λ		λ
Wasser	78,3	NH_3	46,728	SO_2	49,459
Alkohol . . .	76,0	CS_2	54,784	CO_2	35,00
Äther	55,4	CCl_4	61,667	S	134,89

Für Chloroform ist $n = 20$, $\lambda = 120$; für Stickoxydul $n = 200$, $\lambda = 8{,}583$; für Benzin $n = 25$, $\lambda = 106{,}92$ u. s. w. Für Quecksilberdämpfe giebt Bertrand die Formel

$$p = K\left(\frac{T}{T + 186}\right)^{50}$$

d) Für einige Substanzen erwies es sich, dafs die Formel (9, c) die Beobachtungsresultate desto besser ausdrückt, je gröfser n angenommen wird. Bertrand nahm daher $n = \infty$ an, wodurch die Formel die Form

$$p = K_{10}^{-\frac{\lambda}{T}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (9, d)$$

erhält. Für Stickoxydul ist $log\, \lambda = 2{,}8855481$, für Schwefelwasserstoff $\lambda = 923{,}97$.

Eine mit (9, c) identische Formel hat auch Herrmann (1879, d. h. noch vor Bertrand) in Vorschlag gebracht.

5. Die Dupré-Hertzsche Formel hat die Form

$$lg\, p = k - m\, lg\, T - \frac{n}{T} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (10)$$

wo m, n und k konstante Zahlen sind. Man kann sie folgendermafsen umformen:

$$p = K\, T^{-m} e^{-\frac{n}{T}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Es giebt eine grofse Zahl von Ableitungen dieser Formel, wobei die Zahlen m und n in verschiedener Weise durch andere physikalische Gröfsen ausgedrückt werden. Formel (10) wird sehr oft angewendet und darf als die wichtigste nach der Biotschen Formel gelten; die Formel (10) wird auch Rankinesche Formel genannt; übrigens ist sie noch vor Rankine (1866) bereits von Kirchhoff (1858) vorgeschlagen und benutzt worden. Sie ergiebt sich unter der Voraussetzung, dafs der gesättigte Dampf den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac genügt, und dafs die latente Verdampfungswärme ϱ eine lineare Funktion der Temperatur ist. Wir setzen also

$$p\sigma = RT \qquad \varrho = \alpha - \beta T \quad . \; . \; . \quad (11, a)$$

wo R die Konstante der Clapeyronschen Formel für ideale Gase ist. Formel (8) ergiebt, wenn man σ und ϱ einsetzt,

$$\alpha - \beta T = \frac{A T^2 R}{p} \frac{dp}{dt},$$

oder

$$\frac{dp}{p} = \frac{\alpha}{AR} \frac{dt}{T^2} - \frac{\beta}{AR} \frac{dt}{T}.$$

Setzt man

$$\left.\begin{aligned} m &= \frac{\beta}{AR} = \frac{\beta}{c_p - c_v} \\ n &= \frac{\alpha}{AR} = \frac{\alpha}{c_p - c_v} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (11, \mathrm{b})$$

(für ideale Gase ist $AR = c_p - c_v$, s. (4, c), S. 538), so erhält man

$$lg\, p = k - m\, lg\, T - \frac{n}{T},$$

wo k eine konstante Zahl ist, d. h. Formel (10), wobei (11, a) und (11, b) die physikalische Bedeutung der Gröfsen m und n angeben.

Hertz gab eine andere Ableitung dieser Formel. Er geht von dem Ausdruck

$$\varrho_i = A(\sigma - s)\left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right) \quad \ldots \quad (12)$$

für die innere Verdampfungswärme, s. S. 670, aus. Wir hatten ferner die Formel (38), S. 671, welche man in der Form

$$\varrho_i = \varrho_i' - (C - c_v)(T - T') \quad \ldots \quad (12, \mathrm{a})$$

schreiben kann, wo C die Wärmekapazität der Flüssigkeit, c_v die Wärmekapazität des Dampfes bei konstantem Volumen bedeutet. Es sei T' die normale Siedetemperatur (bei $p = 760$ mm); führen wir die Gröfse

$$L = \varrho_i' + (C - c_v) T' \quad \ldots \quad (12, \mathrm{b})$$

ein, so ergibt (12, a)

$$\varrho_i = L - (C - c_v) T \quad \ldots \quad (12, \mathrm{c})$$

Setzt man (12, c) in (12) ein, vernachlässigt die Gröfse s und substituiert σ aus der Gleichung $p\sigma = RT$, so erhalten wir eine Gleichung, deren Integral die Form (10) hat, wobei

$$\left.\begin{aligned} m &= \frac{C - c_v}{AR} - 1 = \frac{C - c_p}{c_p - c_v} \\ n &= \frac{L}{AR} = \frac{L}{c_p - c_v} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad (12, \mathrm{d})$$

Eine analoge Formel kann man für die Spannkraft p' des Dampfes einer festen Substanz ableiten und dann das Verhältnis $p : p'$ bestimmen; auf diese Weise sind die auf S. 699 gegebenen Zahlen gefunden.

Hertz berechnete mit Benutzung der Formel (10) die Spannkräfte p von **Quecksilberdämpfen**, welche auf S. 723 angeführt wurden; hierbei nahm er

$$k = 20{,}30018 \qquad m = 3{,}8628 \qquad n = 2792{,}2$$

an. Andere Ableitungen der Formel (10) sind von **Gibbs**, **J. J. Thomson**, **Bertrand**, **Krajewitsch** (1891), **Grätz** (1903) u. a. gegeben worden. Obgleich die Ableitung der Formel (10) auf der Gleichung $p\sigma = RT$ beruht, welche nur für kleine p gilt, so erweist sich doch, daſs diese Formel die Beobachtungsresultate gut zum Ausdruck bringt, wenn man sie als **empirische** ansieht, d. h. wenn man die Konstanten k, m und n aus den Resultaten der Beobachtungen selbst bestimmt. Hierauf haben **Guldberg**, **Bertrand**, **Barus** und besonders **Juliusburger** (1900) hingewiesen.

Bertrand hat ihre Anwendbarkeit auf 16 von **Regnault** untersuchte Dämpfe nachgewiesen. Er findet für

	k	m	n
Wasser	17,443 24	3,8682	2795,0
Äther	13,423 11	1,9787	1729,97
Alkohol	21,446 87	4,2248	2734,8
Chloroform	19,297 93	3,9158	2179,1
SO_2	16,990 36	3,2198	1604,8
NH_3	13,371 56	1,8726	1449,8
CO_2	6,414 43	— 0,4186	819,77
S	19,107 4	3,4048	4684,5

Barus drückte die Resultate seiner Beobachtungen der Dampfspannung von S, Cd, Zn und Bi durch die Formel (10) aus; er fand, daſs die Gröſse m für diese Stoffe die gleiche ist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	k	m	n
S	19,776	3,868	4 458
Cd	20,63	3,868	7 443
Zn	20,98	3,868	8 619
Bi	21,51	3,868	12 862

Juliusburger (1900) hat die Formel (10) einer sehr ausführlichen theoretischen Diskussion unterworfen und ihre Anwendbarkeit an über hundert Substanzen geprüft. Er kommt zu dem Resultate, daſs jene Formel theoretisch nur für sehr niedere Spannungen gültig

sein kann, dafs aber ihre empirische Berechtigung und praktische Brauchbarkeit darüber weit hinausgeht, für einzelne Substanzen sogar bis zum kritischen Zustande.

6. Von den zahlreichen übrigen Formeln führen wir noch folgende an:

Prony . . $p = a\alpha^t + b\beta^t + c\gamma^t.$

Kefsler. . $lg p = a - b \, arctg \frac{\alpha}{\beta + t}.$

Broch . . $p = a \frac{b + ct + dt^2 + et^3 + ft^4}{1 + \alpha t}$ $(\alpha = 0{,}003\,667\,5).$

Antoine . $lg p = A - \frac{B}{t + c}.$

Für Wasser $lg p = 5{,}4310 - \frac{1956}{t + 260};$

diese Formel bringt die Beobachtungsresultate von Cailletet und Colardeau gut zum Ausdruck. Bogajewski zeigte, dafs die Antoinesche Formel nur für solche Dämpfe gilt, welche bis zur Sättigung den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen.

Jarolinek . . . . $T = a + b p^{\frac{1}{4}} + \frac{c}{p}.$

Für Wasser . . . . $t = 8 + 97 p^{\frac{1}{4}} - \frac{5}{p}.$

Bei grofsen p ergiebt sich die Formel

$$p = \left(\frac{t - a}{b}\right)^4,$$

welche Dupernay für Wasserdämpfe gegeben hat.

Grätz (1903) hat die Dupré-Hertzsche Formel (10) oder (11) durch eine allgemeinere ersetzt, indem er in der oben angegebenen Ableitung derselben die Boyle-Gay-Lussacsche Formel $p\sigma = RT$, siehe (11, a), durch die jedenfalls genauere van der Waalssche ersetzte. Statt (11) erhält er so die Formel

$$p e^{-\frac{\alpha p}{T}} = k T^{-m} e^{-\frac{n}{T}} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (12, e)$$

die sich von (11) nur durch den zweiten Faktor links unterscheidet; α ist hier eine sehr kleine Zahl, so dafs nur bei hohem Druck p ein Unterschied zwischen (11) und (12, e) bemerkbar wird. Angenähert folgt aus (12, e)

$$lg p = k - m \, lg T - \frac{n}{T} + \alpha e^{k - \frac{n}{T}} T^{-(m+1)},$$

welche sich durch das letzte Glied von (10) unterscheidet.

Für **Wasser** erhielt **Grätz** durch Vergleich mit den Beobachtungen von **Cailletet** und **Colardeau**: $k = 22{,}8843$, $m = 4{,}717$, $n = 2936{,}6$ und $\alpha = 0{,}000\,554\,7$.

Auch **Woringer** (1900) hat die Formel (11) erweitert.

Eine sehr einfache und doch sehr brauchbare Formel hat zuerst **Dühring** und später **Winkelmann** aufgestellt. Sie hat die Form

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{T - T_1}{T_0 - T_1}\right)^y = \left(\frac{t - t_1}{t_0 - t_1}\right)^y$$

p und p_0 sind die Drucke bei den Temperaturen T und T_0; T_1 und y sind Konstante.

Andere Formeln wurden von **De Heen**, **Gerber**, **Dittmar** und **Fawsitt**, **Unwin**, **Pictet**, **Schlemüller** u. a. in Vorschlag gebracht.

7. Einige Forscher schlugen Formeln vor, welche die **Spannkraft** p und das **specifische Volumen** σ gesättigter Dämpfe miteinander verknüpfen.

Rankine stellte für Wasserdämpfe die Formel

$$p\,\sigma^{\frac{17}{16}} = C$$

auf, **Zeuner**

$$p\,\sigma^{\mu} = C,$$

wo für Wasserdämpfe $\mu = 1{,}0646$, $C = 1{,}7049$ ist.

Weitere Formeln sind von **Ciccone**, **Winkelmann** und **Antoine** gegeben worden.

8. **Planck**, **Clausius** und **Maxwell** haben nachgewiesen, dafs, wenn für ungesättigten Dampf die Zustandsgleichung $p = F(v, t)$ bekannt ist, die Abhängigkeit der Spannkraft des gesättigten Dampfes von der Temperatur gefunden werden kann. Auf diese Frage werden wir weiter unten zurückkommen.

§ 7. Abhängigkeit der Spannkraft des gesättigten Dampfes von der Oberflächenform der Flüssigkeit und von äufseren Kräften, welche auf die Oberfläche einwirken. **W. Thomson** (**Lord Kelvin**) zeigte im Jahre 1870, dafs die Spannkraft des gesättigten Dampfes von der Oberflächenform der Flüssigkeit abhängen mufs. Wenn bei gegebener Temperatur die Spannkraft des Dampfes über einer ebenen Oberfläche der Flüssigkeit gleich p und über einer gekrümmten gleich p_1 ist, so ist

$$p_1 = p + \frac{\delta\,\alpha}{D - \delta}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

wo D die Dichte der Flüssigkeit, δ die Dichte des Dampfes (bezogen auf Wasser), α die Oberflächenspannung (Bd. I), R_1 und R_2 die Krümmungshalbmesser der beiden Hauptnormalschnitte sind, welche

letztere als positiv gelten, wenn sie nach dem Inneren der Flüssigkeit gerichtet sind.

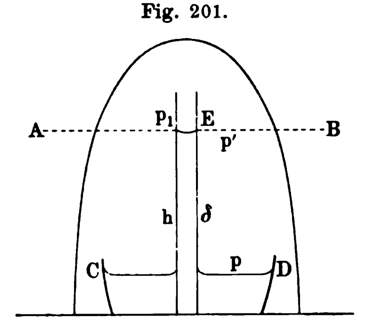
Formel (13) zeigt, dafs die Dampfspannung über einer konvexen Oberfläche gröfser, über einer konkaven geringer ist als über einer ebenen Oberfläche.

Es giebt eine grofse Zahl verschiedener Ableitungen der Formel (13). Wir beschränken uns auf die einfachste Ableitung. Stellen wir uns unter einer luftleeren Glocke (Fig. 201) ein Gefäfs mit Flüssigkeit und in dieser eine vertikal aufgestellte Kapillarröhre vor, in welcher die Flüssigkeit bis zur Höhe h der horizontalen Ebene AB emporsteigt. Die Spannkraft des Dampfes, welche an der Oberfläche CD gleich p ist, mufs nach Mafsgabe der Entfernung von dieser Oberfläche nach oben in ähnlicher Weise abnehmen wie die Dichte der Luft bei zunehmender Entfernung von der Erdoberfläche. Wenn p' die Spannkraft des Dampfes am Niveau AB ist, so ist

$$p = p' + h\delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

wo δ die mittlere Dichte des Dampfes zwischen CD und AB und folglich $h\delta$ das Gewicht der Dampfsäule, welche auf einer Oberflächeneinheit lastet, bedeutet. Die Spannkraft des Dampfes p_1 im Inneren der Röhre über der konkaven Oberfläche mufs unbedingt gleich p' sein. Im entgegengesetzten Falle wäre ein Perpetuum mobile möglich. In der That, wenn $p_1 > p'$, z. B. $p_1 = p$ wäre, so würde in p_1 eine kontinuierliche Verdampfung vor sich gehen; der Dampf würde niedersinken, an der Oberfläche CD sich kondensieren, und wir hätten längs der Röhre ein kontinuierliches Strömen der Flüssigkeit von unten nach oben, welches als Arbeitsquelle dienen könnte. Hiergegen liefse sich anführen, dafs die Verdampfung in E und die Kondensation bei CD eine Abkühlung der Flüssigkeit in E und eine Wärmeabgabe in CD hervorrufen würde, was aber eine Verringerung von p_1 und eine Vergröfserung von p und daher auch von p' zur Folge haben würde. Da indes CD und E durch die Flüssigkeitssäule in Verbindung stehen, so würde sich als Resultat ein Strömen der Wärme von CD nach E ergeben, und die Verdampfung in E könnte daher doch nicht aufhören, ein Gleichgewicht wäre unmöglich. Aus diesem Grunde kann nicht $p_1 < p'$ sein; aus demselben Grunde ist auch $p_1 > p'$ unmöglich. Wir haben also $p_1 = p'$, d. h., siehe (14),

Fig. 201.



$$p_1 = p - h\delta \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15, a)$$

Der Totaldruck, welchen die horizontale Ebene CD erfährt, mufs aufserhalb und innerhalb der Röhre der gleiche sein; hierin besteht die hydrostatische Bedingung des Gleichgewichts der Flüssigkeit. Der Oberflächendruck P der Flüssigkeiten wird durch die Laplacesche Formel (s. Bd. I)

$$P = K + \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$$

bestimmt, wo K den Druck auf eine ebene Oberfläche bedeutet. Aufserhalb der Röhre haben wir folglich einen Totaldruck unterhalb der Oberfläche CD, welcher gleich ist $p = K$: innerhalb der Röhre ist derselbe gleich $p_1 + hD + P$, wo D die Dichte der Flüssigkeit bedeutet. Setzt man diese Drucke einander gleich, substituiert P und schafft K fort, so erhält man

$$p_1 = p - hD - \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (15, \mathrm{b})$$

Bestimmen wir h aus (15, a) und setzen dieses in (15, b) ein, so ergiebt sich

$$p_1 - p = (p_1 - p)\frac{D}{\delta} - \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

wonach

$$p_1 = p + \frac{\delta \alpha}{D - \delta}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right);$$

dieses ist aber die Formel (13). Im gegebenen Falle sind R_1 und R_2 negativ, d. h. in den Raum über der Flüssigkeit gerichtet, und folglich ist $p_1 < p$. Wird die Röhrenwandung nicht durch die Flüssigkeit benetzt und liegt daher AB niedriger als CD und ist die Oberfläche der Flüssigkeit in der Röhre konvex, so erhalten wir $p_1 > p$.

Andere Ableitungen der W. Thomsonschen Formel (13) sind von Warburg, R. Helmholtz (Sohn), Fürst Galizyn, Fitzgerald, Stefan und besonders von Duhem gegeben worden. An der Oberfläche eines Flüssigkeitskügelchens, dessen Radius R ist, haben wir, wenn wir die Gröfse δ im Vergleich zu D im Nenner vernachlässigen, die Spannkraft des Dampfes

$$p_1 = p + \frac{2\alpha\delta}{DR} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15, \mathrm{c})$$

Für ein Wasserkügelchen ist $\alpha = 7{,}6$ mg pro 1 mm (Bd. I); setzt man $D = 1$, so haben wir bei mittleren Temperaturen $\delta = 0{,}000\,017$. Dieses ergiebt

$$p_1 - p = \frac{0{,}000\,26}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15, \mathrm{d})$$

wo R in Millimetern ausgedrückt werden mufs, der Überdruck $p_1 - p$ aber in Millimetern der Wassersäule erhalten wird. Formel (15, d)

zeigt, dafs bei $R = 1$ mm die Differenz zwischen dem Dampfdruck an der Oberfläche eines Kügelchens und dem Dampfdruck an einer ebenen Oberfläche ungefähr gleich 0,0003 mm Wasser oder 0,000 02 mm Quecksilber ist. Für die Tropfen, aus denen die Wolken bestehen, kann man R ungefähr gleich 0,01 mm setzen; für diese ist $p_1 - p = 0{,}03$ mm Wasser. Wenn der Durchmesser der Tropfen gleich ist der Wellenlänge eines Lichtstrahles im mittleren Teile des Spektrums, so ergiebt sich ungefähr $p_1 - p = 1$ mm der Wassersäule. Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dafs $p_1 - p$ allgemein eine sehr kleine Gröfse ist. Mit steigender Temperatur wächst δ, während α abnimmt. Bei der kritischen Temperatur ist $\delta = D$; Formel (13) zeigt, dafs das Gleichgewicht nur bei $\alpha = 0$ und $p_1 = p$ möglich ist, was sich auch experimentell, wie wir weiter unten sehen werden, bestätigt.

Die Formeln (15, a) und (15, b) ergeben bei $R_1 = R_2 = -R$

$$h = \frac{2\alpha}{(D - \delta) R} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (16)$$

In Bd. I, Kap. V, § 6 hatten wir für die Steighöhe h eine Formel entwickelt, welche bei den hier eingeführten Bezeichnungen lautet:

$$h = \frac{2\alpha}{DR} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (16, a)$$

Formel (16) ist genauer, besonders bei verhältnismäfsig hohen Temperaturen, wenn $\frac{\delta}{D}$ keine sehr kleine Gröfse ist.

Aus Formel (13) ergiebt sich eine Reihe von Folgerungen, welche darauf hinweisen, dafs die von W. Thomson entdeckte bemerkenswerte Thatsache keine unwesentliche Rolle bei gewissen Naturerscheinungen spielen mufs. Stellen wir uns eine grofse Zahl sehr kleiner flüssiger Tropfen von verschiedener Gröfse vor, z. B. eine Wolke, einen Strom Wasserdampf oder einen flüssigen Beschlag bei Kondensation von Dampf (z. B. wenn man auf eine kalte Glasscheibe haucht); je kleiner der Tropfen, desto gröfser ist die Dampfspannung desselben und daher müssen kleine Tropfen von den gröfseren aufgesogen werden, die Gröfse der Tropfen mufs sich ausgleichen. R. Helmholtz weist auf folgende Thatsache hin: Wenn sich auf einer Glasscheibe eine dünne Dampfschicht niederschlägt und unter den Tropfen sich einige von gröfserem Umfang als die übrigen befinden, so bildet sich um diese ein trockener Ring an der Oberfläche: der grofse Tropfen hat die benachbarten kleineren Tropfen in sich aufgenommen.

Auf die Bedeutung dieser Absorption der kleinsten Tropfen in einem Dampfstrahl haben J. J. Thomson und Bock hingewiesen, indem sie sich auf die interessanten Beobachtungen von R. Helmholtz und

Aitken über die Form des Dampfstrahles stützten. J. J. Thomson wies auf die Rolle der Staubteilchen beim Niederschlag des Dampfes hin, nachdem bereits R. Helmholtz gefunden hatte, dafs die Spannkraft des Dampfes beim Fehlen der Staubteilchen den Grenzwert mehrfach (bis zehnmal!) übertreffen kann, ohne dafs der Dampf sich zu Flüssigkeit kondensiert. Die Anfänge von Tropfen können sich nämlich nicht aus dem Dampfe entwickeln, da bei ihnen die Spannkraft des Dampfes sehr grofs ist. Um die Staubteilchen bilden sich dagegen verhältnismäfsig grofse Tropfen, bei denen die Dampfspannung sich wenig von der normalen unterscheidet.

Die Kondensation des Dampfes durch poröse hygroskopische Substanzen erklärt sich daraus, dafs die Spannkraft des gesättigten Dampfes im Inneren der feinsten mit Flüssigkeit gefüllten Kanäle geringer ist als an der freien Luft.

Die von W. Thomson entdeckte Erscheinung mufs beim Sieden von Flüssigkeiten, welches wir auf S. 639 besprochen haben, eine wichtige Rolle spielen. Sie erklärt vollkommen die Wirkung eines in die Flüssigkeit eingeführten Luftbläschens. Bei sehr kleinen Bläschen, d. h. bei stark konvexer Flüssigkeitsoberfläche ist die Dampfspannung bedeutend verringert, und können daher in absolut reiner Flüssigkeit überhaupt keine Bläschen entstehen.

Blondlot und Warburg zeigten, dafs ein elektrisches Feld auf die Spannkraft des gesättigten Dampfes von Einflufs sein mufs; Duhem (1890) und Königsberger (1898) haben analog Formeln für den Einflufs eines magnetischen Feldes auf die Dampfspannung entwickelt.

Schiller verallgemeinerte das von W. Thomson und Blondlot gefundene Resultat. Er zeigte, dafs jede Kraft f, welche auf die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf einwirkt, aufser dem bei horizontaler Oberfläche vorhandenen Druck K, die Dampfspannung p beeinflussen mufs, indem sie diese gleich p_1 macht, wo im allgemeinen

$$p_1 = p + \frac{\delta}{D - \delta} f \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

Hier bedeutet, wie vorhin, δ die Dichte des Dampfes, D die Dichte der Flüssigkeit. Für den Fall einer gekrümmten Oberfläche ist f die positive oder negative Zunahme des Normaldruckes und ist gleich $\alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, so dafs sich Formel (13) als spezieller Fall der Schillerschen Formel (17) ergiebt. Ssokolow erhob gegen die von Schiller gegebene Ableitung der Formel einige Einwendungen. Eine eigenartige Ableitung dieser Formel ist von Kistjakowski gegeben worden.

Schiller hat auf einen neuen sehr bemerkenswerten Anwendungsfall der Formel (17) hingewiesen, und zwar wenn den Dämpfen ein

Gas beigemischt ist. Das Gas, welches auf die Flüssigkeitsoberfläche drückt, mufs die Spannkraft des Dampfes vergröfsern, gewissermafsen den Dampf aus der Flüssigkeit herauspressen. Es gelang Schiller (1896), durch eine Reihe von Experimenten darzuthun, dafs die Verdampfung der Flüssigkeit durch den Druck eines Gases auf ihre Oberfläche beschleunigt wird. Es zeigte sich, dafs bei einem Luftdruck von 115 Atm. bei gegebener Temperatur und gegebenem Volumen fast 2,9 mal mehr Äther und fast 2,4 mal mehr Chloroform verdampfte als bei einem Druck von 1 Atm. Die interessanten Versuche von Schiller erklären die Lösungserscheinungen von Flüssigkeiten und festen Körpern in komprimierten Gasen, welche von Hannay und Hogarth (1880), Cailletet (1880) und Villard (1896) beobachtet wurden (Bd. I, Kap. VI).

§ 8. Berechnung des specifischen Volumens und der Dichte gesättigter Dämpfe. Das specifische Volumen σ und die Dichte δ gesättigter Dämpfe können nach verschiedenen Methoden gemessen werden; wir werden diese weiter unten kennen lernen. Die Gröfse σ kann aufserdem nach der Formel

$$\sigma = s + \frac{\varrho E}{T \frac{dp}{dt}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (18)$$

siehe (25, c) S. 666, berechnet werden, in welcher E das mechanische Wärmeäquivalent, ϱ die latente Verdampfungswärme, p die Spannkraft des gesättigten Dampfes ist, falls die beiden letzten Gröfsen für die gegebene Substanz gut bekannt sind. Das specifische Gewicht s der Flüssigkeit kann vernachlässigt werden. Die Gröfse σ (S. 667) stellt eine abnehmende Funktion der Temperatur dar. Für Wasserdämpfe sind ϱ und p und folglich auch $\frac{dp}{dt}$ gut bekannt; Clausius hat die Werte der Gröfse σ für verschiedene Temperaturen zwischen $58{,}21^0$ und $144{,}74^0$, für welche σ von Fairbairn und Tate experimentell bestimmt war, berechnet; weiter unten geben wir eine Zusammenstellung der von diesen Forschern gefundenen und von Clausius auf Grund der Formel (18) berechneten Gröfsen.

Früher glaubte man, dafs die Dämpfe bis zur Sättigung den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen, d. h., dafs ihre Dichte Δ bezogen auf Luft, bei gleichen Drucken p und Temperaturen t, eine konstante Gröfse sei, welche gleich ist derjenigen Dichte Δ_0, die man für stark überhitzte Dämpfe nach einer von den in Bd. I besprochenen Methoden oder auf Grund der theoretischen Formel

$$\mu = 28{,}88\, \Delta_0$$

erhält, wo μ das Molekulargewicht des Dampfes bedeutet. Für Wasse dämpfe ist $\mu = 17,9$, folglich $\Delta_0 = 0,622$.

Wir wollen nun die Ausdrücke für σ und δ unter der Vorau setzung ableiten, dafs die Dämpfe bis zur Sättigung d Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen, d. h., d $\Delta = \Delta_0$ ist. Da man allgemein unter σ das in Kubikmetern au gedrückte Volumen, welches von einem Kilogramm Dam eingenommen wird, versteht, so müssen wir δ der Anzahl v Kilogrammen gleichsetzen, welche ein Kubikmeter Dampf wiegt. We D die Anzahl von Kilogrammen ist, welche ein Kubikmeter Luft bei Druck p_1 der bei der Temperatur t^0 gesättigten Dämpfe wiegt, so i offenbar

$$\delta = D\Delta_0.$$

Da aber $D_0 = 1,293$ die Zahl der Kilogramme ist, welche e Kubikmeter Luft bei 0° und 760 mm wiegt, so ist

$$D = \frac{D_0\,p}{760\,(1+\alpha t)} = \frac{1,293 \times 273\,p}{760\,T} = 0,4645\,\frac{p}{T},$$

wo T die absolute Temperatur bedeutet; hiernach ist

$$\delta = 0,4645\,\frac{p\,\Delta_0}{T}\,\frac{\text{Kilogramm}}{\text{Kubikmeter}} \quad \ldots \ldots \quad (18,$$

Der reciproke Wert ist gleich

$$\sigma = 2,1528\,\frac{T}{p\,\Delta_0}\,\frac{\text{Kubikmeter}}{\text{Kilogramm}} \quad \ldots \ldots \quad (18,$$

Hier ist p die Spannkraft des bei der absoluten Temperatur gesättigten Dampfes, ausgedrückt in Millimetern der Quecksilbersäu Durch Vergleich der nach der Formel (18, b) und der experiment gefundenen Gröfsen σ wird die Frage entschieden, inwieweit die Däm bis zur Sättigung den Gesetzen von Mariotte und Gay-Luss folgen. Führen wir einen solchen Vergleich an. Für Wasserdam ist $\Delta_0 = 0,622$ und folglich

$$\delta = 0,2889\,\frac{p}{T}\,\frac{\text{Kilogramm}}{\text{Kubikmeter}}.$$

$$\sigma = 3,4611\,\frac{T}{p}\,\frac{\text{Kubikmeter}}{\text{Kilogramm}}.$$

Bestimmen wir σ bei $t = 100^0$, d. h. $T = 373$ und bei $p = 76$ Durch Substitution erhalten wir $\sigma = 1,70$. Würde der Wasserdam bei 100° dem Mariotteschen Gesetze bis zu 760 mm, d. h. bis z Sättigung, folgen, so würde somit ein Kilogramm ein Volumen σ v 1,70 cbm einnehmen. Thatsächlich ist aber σ kleiner, und zwar i (nach Zeuner) $\sigma = 1,65$. Hieraus folgt, dafs die Dichte Δ, bezog auf Luft, gröfser ist als $\Delta_0 = 0,622$, und zwar

$$\varDelta = \frac{1,70}{1,65}\, 0,622 = 0,641.$$

Clausius giebt folgende Werte der Dichte $\varDelta$ des gesättigten Dampfes, bezogen auf Luft:

$t =$	0^0	50	100	150	200
$\varDelta =$	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698.

Andere Forscher finden, dafs die Gröfsen $\varDelta$ mit der Temperatur weniger rasch anwachsen, dafs aber in jedem Falle $\varDelta$ bei sämtlichen Temperaturen nicht gleich $\varDelta_0$ ist. Bei niedrigen Temperaturen erhält man jedoch eine Dichte des gesättigten Dampfes, welche sich sehr wenig von der theoretischen Dichte $\varDelta_0$ des von der Sättigung sehr weit entfernten Dampfes unterscheidet. Hieraus folgt, dafs bei verhältnismäfsig niedrigen Temperaturen die Dämpfe bis zur Sättigung von den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac nur wenig abweichen.

Direkte Versuche von Dieterici bestätigten, dafs Wasserdämpfe bei 0^0 bis zur Sättigung dem Mariotteschen Gesetze folgen. Aus dem Gesagten folgt, dafs das specifische Volumen σ gesättigter Dämpfe nur in besonderen Fällen nach der Formel (18, b) berechnet werden kann. Wo dies möglich ist, soll σ nach Formel (18) berechnet werden, und dies ist auch vielfach für verschiedene Dämpfe ausgeführt worden. So hat z. B. Behn σ für die Dämpfe flüssiger Luft bei -183^0 und für CO_2 bei -79^0 (beide unter Atmosphärendruck) nach Formel (18) berechnet.

§ 9. Experimentelle Bestimmungen der Dichte und des specifischen Volumens gesättigter Dämpfe. Wir wollen nun die wichtigsten Messungsmethoden der Gröfsen δ und σ besprechen.

I. Methode von Fairbairn und Tate (1861). Das geistreiche Prinzip, auf dem diese Methode beruht, ist aus der schematischen Zeichnung (Fig. 202) ersichtlich. Zwei Kugeln A und B sind durch eine Röhre, welche Quecksilber enthält, verbunden. Beide Kugeln werden bei gleicher Temperatur t erhalten, welche langsam steigt. Die Kugel A, deren Volumen V bekannt ist, enthält eine bestimmte Gewichtsmenge P der zu untersuchenden Substanz; in der Kugel B befindet sich eine beliebige, aber bedeutend gröfsere Menge derselben Substanz. Die Spannkraft des Dampfes ist in beiden Kugeln die gleiche, so lange die Dämpfe

Fig. 202.

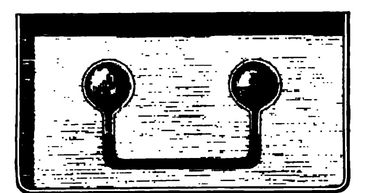
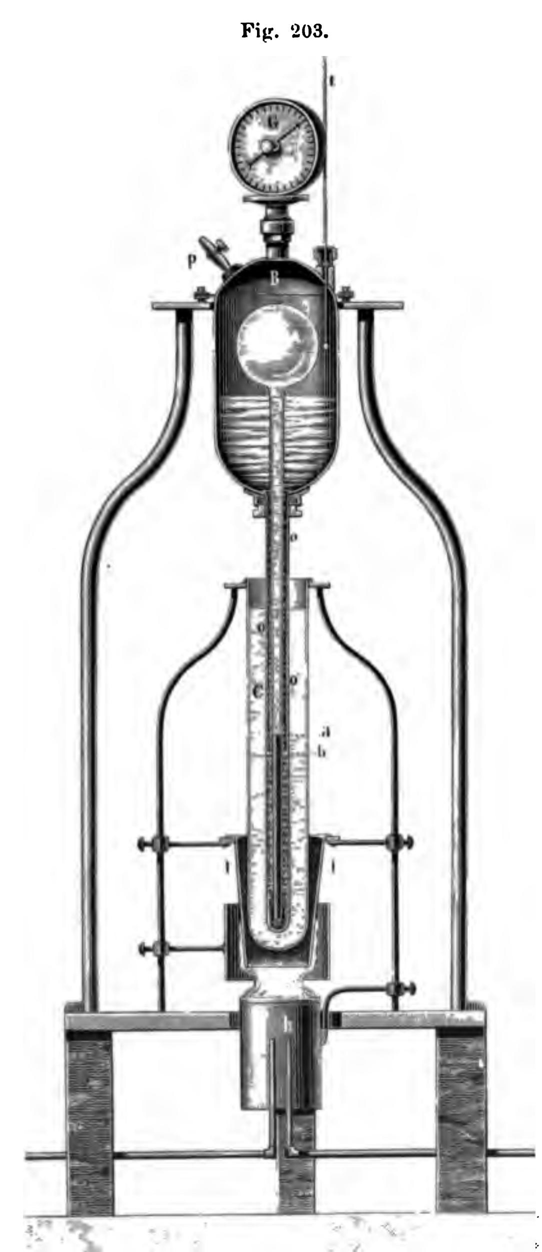


Fig. 203.



gesättigt sind. Bei einer gewissen Temperatur t verdampft die gesamte Flüssigkeit in A, indem sie das Volumen V erfüllt; in diesem Moment ist der Druck p in A und B noch der gleiche. Bei der geringsten weiteren Temperaturerhöhung erweist sich aber der Dampf in B wiederum als gesättigt, der Dampf in A als ungesättigt (überhitzt), denn in B findet neue Verdampfung statt, was in A, da dort keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist, nicht geschehen kann. In diesem Moment erhält der Druck in B das Übergewicht und das Quecksilber beginnt von B nach A hinüberzugehen. Bestimmt man die Temperatur t in dem Moment, wo das Quecksilber sich zu verschieben beginnt, so erfährt man, dafs die Gewichtsmenge P des gesättigten Dampfes bei t^0 das Volumen V einnimmt. Drückt man V in Kubikmetern, P in Kilogrammen aus, so erhält man ein Paar zusammengehöriger Werte der Gröfsen t und

$$\sigma = \frac{V}{P} \quad . \quad . \quad (19)$$

Durch Änderung der Flüssigkeitsmenge P in A erhält man verschiedene zusammengehörige t und σ.

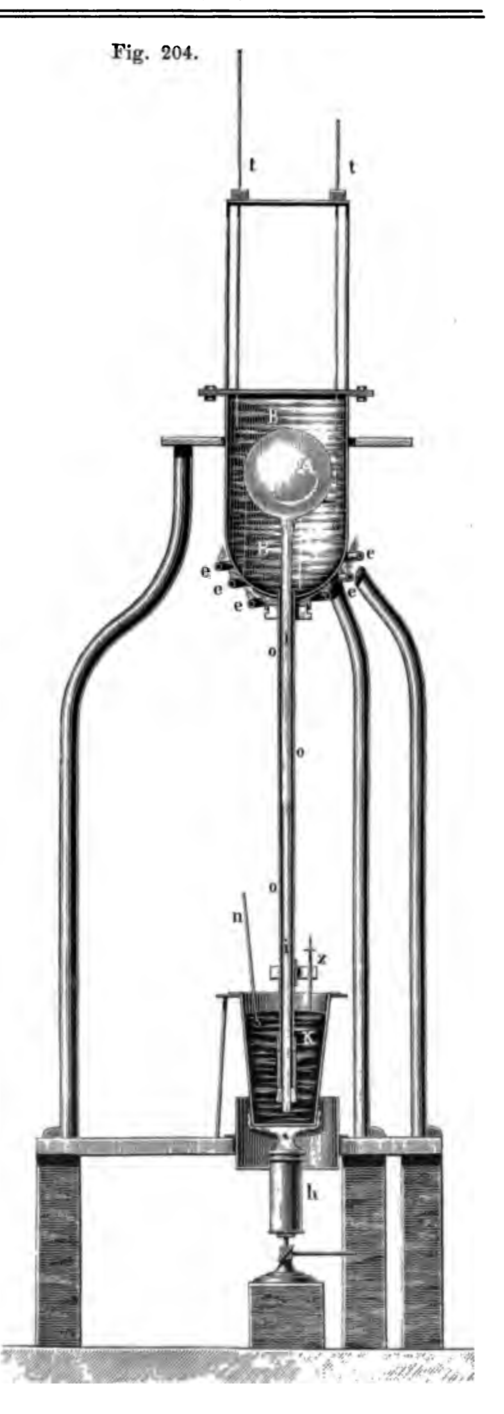


Fig. 204.

Fairbairn und Tate konstruierten einen Apparat, in welchem das Gefäſs *A* sich im Inneren des Gefäſses *B* befindet; dieser Apparat ist im Längsschnitt in Fig. 203 abgebildet. An das Metallgefäſs *B*, welches mit dem Manometer *G* und dem Thermometer *t* versehen ist, ist eine lange, unten geschlossene Glasröhre *o o* angebracht. Im Inneren des Gefäſses *B* befindet sich die Glaskugel *A*, von der eine unten offene Glasröhre fast bis an das untere Ende der Röhre *o o* hinabreicht. Beide Röhren enthalten eine gewisse Menge Quecksilber; das Quecksilberniveau befindet sich in der inneren Röhre bei *a*, in der äuſseren bei *b*. Das Gefäſs *A* enthält eine gewisse Gewichtsmenge *P*, das Gefäſs *B* eine groſse Menge Wasser, für dessen Dämpfe Fairbairn und Tate σ bestimmten. Die Röhre *C* enthält Öl, das Gefäſs *l l* Sand. Zur Erwärmung des Apparates diente der Brenner *h* und die mit Öffnungen versehene Gasröhre, welche den unteren Teil des Gefäſses *B* in drei Spiralen umgab (siehe Fig. 204); jede Öffnung gab eine kleine Flamme, welche zur Erwärmung diente. Das Quecksilberniveau *a* wurde aus einiger Entfernung mittels eines

Fernrohres beobachtet; gleichzeitig wurde auch die allmählich steigende Temperatur am Thermometer t abgelesen. Das übrige ist aus der vorhergehenden Darlegung verständlich. Die Temperatur t mufste in dem Moment notiert werden, wo das Quecksilber in a zu steigen begann und folglich die ganze Wassermenge P das Volumen V in der Form von gesättigtem Dampf erfüllte.

Für Temperaturen unter 100° benutzten Fairbairn und Tate den in Fig. 204 abgebildeten und auf einem ganz anderen Prinzip beruhenden Apparat. Die Röhre oo ist unten offen, sie wird durch einen Kautschukpfropfen, durch den die innere, an das Gefäfs A angelötete Röhre ii geht, geschlossen; in das im Gefäfse K befindliche Quecksilber tauchen die Enden der beiden Röhren ein. Das Gefäfs A, dessen Volumen V ist, enthält die Gewichtsmenge P Wasser, das Gefäfs B ist fast ganz mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur mittels der Thermometer t und t' gemessen wird. Zur Erwärmung des ganzen Apparates dienen der Brenner h und der spiralförmige Brenner eee. Aus der Beschreibung ist verständlich, dafs Aii ein Barometer darstellt, in dessen luftleeren Raum die Wassermenge P eingeführt ist. Wenn H der Barometerdruck, h die Höhe des Quecksilbers in oo über dem Niveau in K, h' der Druck des Wassers in Millimetern der Quecksilbersäule in oo über dem Quecksilber ist, so ergiebt sich die Spannkraft p des gesättigten Dampfes aus der Gleichung $p = H - h - h'$. Die Spannkraft p des gesättigten Dampfes als Funktion der Temperatur war aus den Versuchen von Regnault bekannt. Fairbairn und Tate steigerten allmählich die Temperatur t und beobachteten ununterbrochen den Dampfdruck p; sie erhielten hierbei eine Zahlenreihe, die bis zu einem bestimmten t mit der Regnaultschen zusammenfiel, dann aber wurden die Dampfspannungen plötzlich kleiner als die von Regnault gegebenen. Dieses bewies, dafs die Dämpfe über diesem t aufhörten gesättigt zu sein, und dafs bei diesem t die Gewichtsmenge P des Dampfes gerade das Volumen V sättigte.

Fairbairn und Tate fanden, dafs das Volumen σ eines Kilogrammes Dampf in Kubikmetern als Funktion der in Kilogramm pro Quadratmeter Oberfläche ausgedrückten Spannkraft p durch die Formel

$$\sigma = 0{,}025\,62 + \frac{17\,098}{p + 246{,}67}$$

ausgedrückt werden kann.

Wird p in Millimetern der Quecksilbersäule ausgedrückt, so ist

$$\sigma = 0{,}025\,62 + \frac{1257{,}605}{p + 18{,}29} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (20)$$

Wir geben nachstehend die Zahlenwerte für σ, die von Fairbairn und Tate gefunden wurden, ferner die von Clausius auf Grund der

Formel (18) gewonnenen Zahlen, sowie die Werte nach Formel (18, b), welche auf der Voraussetzung beruht, dafs die Dämpfe bis zur Sättigung den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgen, d. h. eine konstante Dichte $\Delta = \Delta_0 = 0{,}622$, bezogen auf Luft, besitzen.

t	Fairbairn und Tate		Formel (18) Clausius	Gesetze v. Mariotte und Gay-Lussac Formel (18, b)
	beob.	berechn. Formel (20)		
58,20°	8,27	8,18	8,23	8,38
68,51	5,33	5,33	5,29	5,41
70,75	4,92	4,90	4,83	4,94
79,40	3,44	3,48	3,43	3,52
92,65	2,15	2,12	2,11	2,18
117,16	0,943	0,937	0,947	0,991
124,16	0,759	0,758	0,769	0,809
130,67	0,635	0,628	0,639	0,674
134,86	0,584	0,562	0,569	0,602
139,21	0,497	0,496	0,505	0,537
144,74	0,432	0,428	0,437	0,466

Diese Zahlen beweisen, dafs die Formel (20) die Beobachtungsresultate thatsächlich gut zum Ausdruck bringt. Ferner ergiebt sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung der theoretisch auf Grund der Formel (18) berechneten und der beobachteten Werte; aus der letzten Spalte ist schliefslich zu ersehen, dafs die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac auf gesättigte Dämpfe nicht anwendbar sind.

II. Perotsche Methode. Im Jahre 1888 erschien die Arbeit von Perot, welcher σ nach zwei Methoden bestimmte.

Erste Methode. Das kupferne Gefäfs (Fig. 205 a. f. S.) wird in ein Bad von bestimmter Temperatur gesetzt. Durch die Röhre t wird die Luft aus dem Gefäfse ausgepumpt. Im Inneren desselben befindet sich eine Glaskugel B mit ausgezogenem Halse und ein kleiner zugeschmolzener Glascylinder A, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Bei Erwärmung des Apparates platzt der Cylinder, und das ganze Gefäfs und folglich auch die Kugel B füllt sich mit gesättigtem Dampf. Nach einiger Zeit schmilzt man das Ende a der ausgezogenen Röhre zu, indem man einen starken elektrischen Strom durch den Draht, welcher dieses Ende umgiebt, hindurchschickt. Wägt man darauf die Kugel B, so läfst sich das Gewicht P des Dampfes bestimmen, welcher bei der Temperatur t das Volumen V der Kugel sättigt.

Zweite Methode. Die Gefäſse A und B (Fig. 206) sind durch den Hahn R miteinander verbunden; in B befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit; das Gefäſs A kann mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden. Der ganze Apparat befindet sich in einem Raume von bestimmter Temperatur t. Zunächst ist R geschlossen; durch S wird die Luft ausgepumpt. Darauf wird S geschlossen und R geöffnet, wobei A sich mit Dämpfen anfüllt. Dann wird R geschlossen, und durch S werden die Dämpfe herausgepumpt, wobei man sie durch ein Gefäſs gehen läſst, welches mit einer Substanz gefüllt ist, die die Dämpfe aufnimmt. Diese ganze Manipulation wiederholt man mehrfach. Durch Wägung des Gefäſses, welches die Dämpfe aufnimmt, läſst sich das Gewicht P der Dämpfe, welche bei t^0 das Volumen V des Gefäſses A sättigen, feststellen.

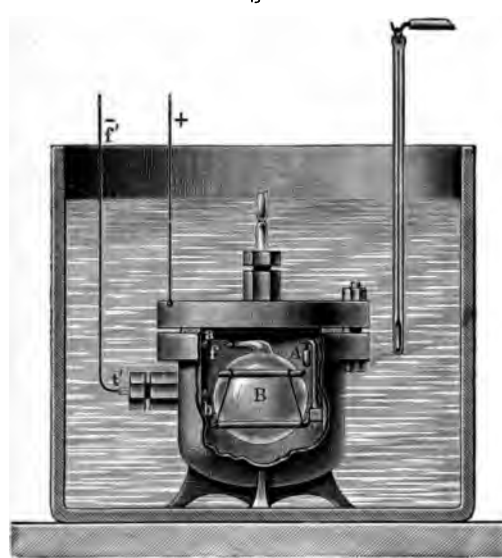


Fig. 205.

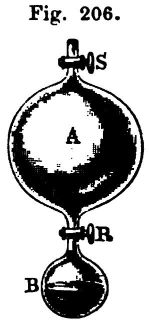


Fig. 206.

Für Wasserdämpfe findet Perot:

$t =$	68,2°	88,6	98,1	99,6	101,6	124,1
$\sigma =$	5,747	2,531	1,782	1,657	1,583	0,766.

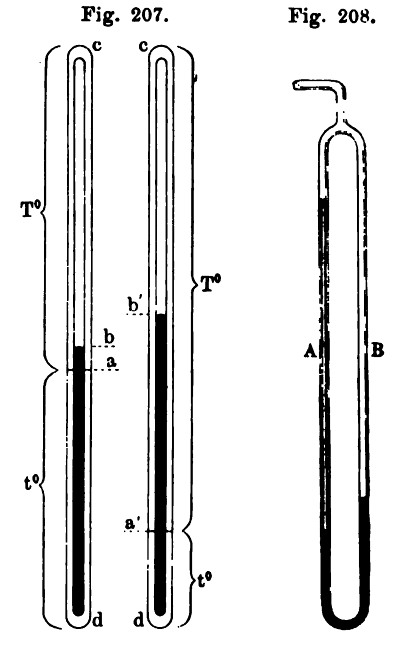
Für Ätherdämpfe:

$t =$	28,4°	30,0	31,7	31,9	57,9	85,5	110,5
$\sigma =$	0,4262	0,4000	0,3751	0,373	0,168	0,0778	0,0439.

Perot benutzte die für σ gefundenen Werte, um auf Grund der Formel (18) das mechanische Wärmeäquivalent zu berechnen. Er erhielt $E = 424,63$. Die Gröſsen $\frac{dp}{dt}$ bestimmte er direkt auf eine sehr scharfsinnige Weise, auf die wir hier nicht eingehen können.

III. Methode von S. Young. Seit dem Jahre 1891 wurden von S. Young nach einer neuen Methode ausgeführte Bestimmungen der Gröfse σ für verschiedene Flüssigkeiten veröffentlicht; wir beschränken uns auf eine schematische Angabe des Wesens dieser Methode. Eine zugeschmolzene Glasröhre enthält die Flüssigkeit und ihre Dämpfe. Der untere Teil der vertikal gerichteten Röhre wird bei einer gewissen Temperatur t, der obere den Dampf und einen Teil der Flüssigkeit enthaltende Teil bei einer höheren Temperatur T erhalten. Es werden zwei Beobachtungen angestellt, bei denen sich verschieden grofse Mengen der Flüssigkeit bei der Temperatur t befinden. Z. B. beim ersten Versuche da (Fig. 207) bei t^0, ac bei T^0; beim zweiten Versuche da' bei t^0, $a'c$ bei T^0. Die Niveaus der Flüssigkeiten sind verschiedene: beim ersen Versuche b, beim zweiten b'. Eine recht komplizierte Formel, die wir hier nicht anführen, gewährt die Möglichkeit, das Verhältnis der Volumina σ und s des Dampfes und der Flüssigkeit bei T^0 zu finden. Young umgab den unteren Teil da oder da' mit einer Röhre, durch welche Wasser hindurchströmte, den oberen Teil ac oder $a'c$ aber mit einer Röhre, durch welche Dämpfe einer beliebigen siedenden Flüssigkeit hindurchgelassen wurden. Die Methode von Young haben auch andere Forscher benutzt, z. B. Freiherr von Hirsch (1899).

Fig. 207. Fig. 208.



IV. Methode von Cailletet und Mathias. Diese Forscher bestimmten die Dichte δ, bezogen auf Wasser, bei 4°, für gesättigte Dämpfe von Stickoxydul, Äthylen, Kohlensäure und schwefliger Säure, indem sie das Gas in einer kalibrierten Röhre verflüssigten. Bei allmählicher Verringerung des Druckes notierten sie den Moment, wo die letzten Spuren der Flüssigkeit verschwanden. Da das Volumen V des Dampfes in diesem Moment und das Gewicht P bekannt war, so konnten sie δ bestimmen. Zur Bestimmung der Dichte d der Flüssigkeit benutzten sie den in Fig. 208 abgebildeten Apparat. Durch starke Abkühlung wurde die Flüssigkeitssäule nach A hinübergetrieben; durch die Differenz der Quecksilberniveaus in A und B konnte d bestimmt werden, wenn δ bekannt war. Sie erhielten

für Stickoxydul zwischen -28^0 und $+33{,}9^0$

$$\delta = 0{,}5099 - 0{,}003\,61\,t - 0{,}0714\,\sqrt{36{,}4 - t};$$

für Äthylen zwischen -30^0 und $+8{,}9^0$

$$\delta = 0{,}1929 - 0{,}001\,88\,t - 0{,}0346\,\sqrt{9{,}2 - t};$$

für CO_2 zwischen $-29{,}8^0$ und $+30{,}2^0$

$$\delta = 0{,}5668 - 0{,}004\,26\,t - 0{,}084\,\sqrt{31 - t};$$

für SO_2 zwischen $+7{,}3^0$ und $154{,}9^0$

$t^0 =$	7,3	24,7	58,2	78,7	100,6	135,0	154,9
$\delta =$	0,006 26	0,0112	0,0310	0,0464	0,0786	0,1888	0,4017.

V. **Bauersche Methode.** Bauer bestimmte (1895) die Dichte gesättigter Dämpfe, indem er die Gewichtsabnahme einer hohlen Metallkugel, die in diese Dämpfe getaucht wurde, mafs. Er untersuchte Wasserdämpfe, Dämpfe von Äther, Chloroform, Alkohol, SO_2 und CCl_4. Für Wasserdämpfe fand Bauer folgende Dichten Δ, bezogen auf Luft (s. S. 748), bei den Dampfspannungen p (in Millimetern der Quecksilbersäule):

$p =$	500	580	660	700	760
$\Delta =$	0,630	0,637	0,643	0,646	0,650.

VI. **Isothermische Methode.** Das Wesen dieser Methode haben wir auf S. 711 besprochen und darauf hingewiesen, dafs dieselbe zur Bestimmung der Spannkraft p und des specifischen Volumens σ gesättigter Dämpfe bei gegebener Temperatur führt. Hierher gehören die Untersuchungen von Herwig, Wüllner und Grotrian, Battelli, Amagat, Ramsay und Young, Schoop u. a. Auf einige von diesen Arbeiten werden wir bei der Besprechung der Eigenschaften ungesättigter Dämpfe zurückkommen, deren Untersuchung den Hauptgegenstand dieser Arbeiten bildete. Hier wollen wir nur einige Resultate hinsichtlich gesättigter Dämpfe erwähnen.

Herwig folgerte aus seinen Beobachtungen, dafs, wenn p_0 und v_0 die Spannkraft und das specifische Volumen des von der Sättigung weit entfernten und daher dem Mariotteschen Gesetze folgenden Dampfes sind, p und σ die nämlichen Gröfsen für gesättigten Dampf, und T diejenige absolute Temperatur ist, auf die sich die Gröfsen p_0 und v_0, p und σ beziehen,

$$\frac{p_0\,v_0}{p\,\sigma} = 0{,}0595\,\sqrt{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

ist, wobei der Faktor 0,0595 für alle Substanzen und für alle Isothermen, d. h. bei sämtlichen T gilt. Würde der Dampf bis zur Sättigung dem Mariotteschen Gesetze folgen, so würde sein Volumen v durch die Gleichung $p\,v = p_0\,v_0$ bestimmt werden. Folglich ergiebt (21)

$$\frac{v}{\sigma} = 0{,}0595\,\sqrt{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (21,\text{a})$$

Wenn $\varDelta$ die Dichte des gesättigten Dampfes, bezogen auf Luft, $\varDelta_0$ die theoretische Dichte (S. 748) ist, so ist offenbar $\varDelta : \varDelta_0 = v : \sigma$; folglich ergiebt (21, a)

$$\varDelta = \varDelta_0 \,.\, 0{,}0595\,\sqrt{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (22)$$

Die Herwigsche Formel bezieht sich auf Wasserdämpfe lediglich bei Temperaturen, welche höher sind als $T = 282{,}46^0$ oder als $t = 9{,}46^0$, bei welcher $\varDelta = \varDelta_0$ ist. Unter $9{,}46^0$ ist stets $\varDelta = \varDelta_0$.

Die Versuche von Wüllner und Grotrian, Schoop u. a. zeigten, dafs die Herwigsche Formel nicht richtig ist. Wüllner und Grotrian fanden für Wasserdämpfe und Dämpfe von Äther und von Schwefelkohlenstoff die Werte von σ, welche den nach der Formel (18) berechneten sehr nahe kommen. Für Wasserdämpfe erhielten sie:

$t =$	$80{,}1^0$	90,1	99,8	110,39	119,50	134,58
σ beob. =	3,400	2,352	1,666	1,207	0,885	0,580
σ ber. =	3,380	2,343	1,655	1,197	0,883	0,577
$\varDelta =$	0,6325	0,6388	0,6481	0,6437	0,6594	0,6605.

Sie fanden, dafs man bis zum Druck von 2 Atm.

$$\varDelta = \varDelta_0\, c\,\sqrt{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (23)$$

annehmen kann.

Hier ist aber c verschieden für verschiedene Substanzen, und zwar für Chloroform $c = 0{,}0550$, für Äther $c = 0{,}0576$, für Schwefelkohlenstoff $c = 0{,}0572$, für Wasser (nur bis zu 1 Atm.) $c = 0{,}0536$. Schoop findet, umgekehrt, $c = 0{,}0595$ für viele Substanzen bei gewissen T. Wenn T wächst, nimmt der Koeffizient c ab. Perot fand, dafs die Herwigsche Formel für Wasserdämpfe zwischen $68{,}2^0$ und $110{,}5^0$ zutreffend sei. Battelli giebt folgende Werte von σ und $\varDelta$ für Wasserdampf:

$t =$	$14{,}91^0$	27,15	57,01	78,52	99,60	130,32	182,90	231,41
$\sigma =$	$80{,}311^0$	39,53	8,739	3,63	1,690	0,6615	0,1876	0,0724
$\varDelta =$	$0{,}6273^0$	0,6286	0,6298	0,6302	0,6338	0,6376	0,6568	0,7056.

Battelli findet, dafs die Herwigsche Formel durch die Formel

$$\frac{p_0 v_0}{p\sigma} = A\,\sqrt{T}\left(a\,T + \frac{b}{T-\alpha}\right)$$

ersetzt werden mufs, wo A, a, b und α konstante Zahlen sind.

VII. Avenarius, Fürst Galizin, Horstmann, Ansdell, Jewett (1902) (Na und Hg) u. a. haben weitere Methoden oder die besprochenen in abgeänderter Form benutzt.

Fürst Galizin erwärmte eine gegebene Gewichtsmenge P einer Flüssigkeit in einer zugeschmolzenen Röhre und beobachtete die Temperatur in dem Moment, wo der letzte Tropfen der Flüssigkeit verschwindet. Kennt man das Volumen V der Röhre, so ist σ leicht zu finden.

Wir haben die Messungsergebnisse von verschiedenen Forschern. insbesondere die Resultate bezüglich des Wasserdampfes angeführt. Von den empirischen Formeln, welche p und σ zu einander in Beziehung setzen, haben wir schon früher diejenigen von Rankine und Zeuner (S. 742) angeführt und auf andere kompliziertere Formeln hingewiesen. Sämtliche Messungen der Gröfse σ findet man in Winkelmanns Handbuch der Physik, Tl. II, 2, S. 746 bis 826. Wir entnehmen diesem Werke noch einige Daten.

I. Wasserdampf. Wir fügen den vorhin erwähnten Zahlen, welche von Fairbairn und Tate, Perot, Wüllner und Grotrian und schliefslich von Battelli gefunden wurden, noch die von Ramsay und Young für hohe Temperaturen gegebenen hinzu; Δ' ist die Dichte, bezogen auf Wasserstoff, so dafs $\Delta' = 14{,}44\,\Delta$ ist.

t =	230°	240	250	260	270
σ =	0,073 06	0,061 28	0,051 43	0,042 19	0,036 15
Δ' =	10,22	10,40	10,63	10,94	11,36.

2. Dämpfe von CO_2. Cailletet und Mathias (s. S. 755) und Amagat (1892) gaben folgende Zahlen:

Cailletet und Mathias		Amagat		
t^0	Dichte gesättigt. Dampfes, bezogen auf Wasser	t^0	Dichte gesättigt. Dampfes, bezogen auf Wasser	Dichte der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser
— 29,8°	0,0352	0°	0,096	0,914
— 21,8	0,0526	+ 10,0	0,133	0,856
— 12,0	0,0692	20,0	0,190	0,766
— 1,4	0,0953	25,0	0,240	0,703
+ 8,2	0,1304	30,0	0,334	0,598
+ 17,3	0,1835	30,5	0,356	0,574
+ 25,0	0,2543	31,0	0,392	0,536
+ 30,2	0,3507	31,35	0,464	0,464

Die empirische Formel ist auf S. 756 gegeben worden; die kritische Temperatur, bei der die Dichte des Dampfes und der Flüssigkeit die gleiche wird, ist 31,35°.

3. Sauerstoff. Wroblewski fand für die Dichte δ gesättigter Dämpfe, bezogen auf Wasser: $\delta = 1{,}24$ bei $t = -200{,}2^0$ und $\delta = 0{,}6$ bei $t = -108{,}0^0$; Olszewski: δ zwischen 1,110 und 1,137 bei $t = -181{,}4^0$.

4. Stickstoff. Olszewski: δ zwischen 0,859 und 0,905 bei $t = -193^0$ ($p = 760$ mm).

5. Äthylen. Cailletet und Mathias:

$t =$	$-30{,}0^0$	$-23{,}0$	$-11{,}5$	$-2{,}0$	$+4{,}5$	$+8{,}9$
$\delta =$	0,0329	0,0389	0,0528	0,0831	0,1127	0,1500.

6. Methan. Olszewski: $\delta = 0{,}4148$ bei $t = -164{,}0^0$ ($p = 760$ mm).

7. Schwefelkohlenstoff. Wir geben einige von Battelli gefundene Zahlen, welche die Inkonstanz der Dichte Δ, bezogen auf Luft, erkennen lassen:

$t =$	$-29{,}34^0$	$+22{,}44$	99,24	159,10	209,32	229,46	273,0
$\sigma =$	20,482	0,733	0,0857	0,0287	0,010 09	0,007 04	0,002 72
$\Delta =$	2,6205	2,6792	2,7992	3,0759	3,805 7	4,346 8	7,828 0.

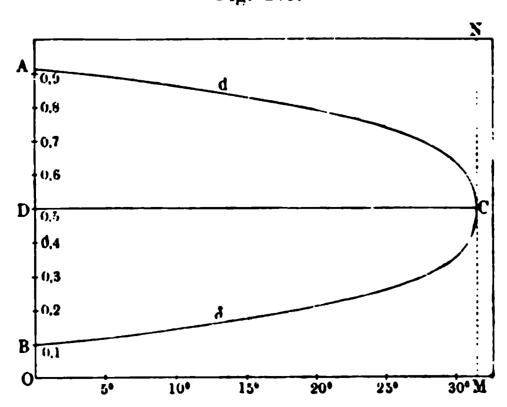
Von grofsem Interesse sind ferner die Resultate der Beobachtungen, welche Ansdell an HCl, S. Young an $SnCl_4$, CCl_4, C_6H_6, Ramsay und Young und Battelli an Äthyläther und Äthylalkohol, Young an Methylalkohol angestellt haben.

Besonders interessant sind die Dämpfe der Essigsäure, deren Dichte bei niedrigen Temperaturen, und wenn sie von der Sättigung weit entfernt sind, gröfser ist als die theoretische (Bd. I). Bei diesem Dampfe haben wir zusammengesetzte Moleküle, welche bei Zunahme der Temperatur zerfallen. Hieraus erklärt sich, weshalb die Dichte Δ' (bezogen auf H = 1) zunächst abnimmt, darauf aber wächst. Wir geben hier einige Zahlen von Ramsay und Young (1886) und von Young (1891):

t	σ	Δ'	t	σ	Δ'
20°	13,08	59,3	220,0°	0,032 9	53,5
50	3,326	55,0	250,0	0,019 3	56,5
100	0,546	50,95	280,0	—	67,1
150	0,142	50,06 (Minim.)	300,0	0,005 81	83,1
			321,65 (krit. Temp.)	0,002 46	137,7
200	0,0487	51,06			

Zum Schlufs wollen wir noch das sogenannte Gesetz der geraden Mittellinie erwähnen, welches von Mathias entdeckt wurde. Nimmt man als Abszissen die Temperatur und als Ordinaten die Dichten d der Flüssigkeit und δ des gesättigten Dampfes, so erhält man zwei Kurven AC und BC (Fig. 209), welche in einem bestimmten, der kritischen Temperatur entsprechenden Punkte C zusammentreffen (die Zeichnung bezieht sich auf CO_2). Der geometrische Ort der Mitten der Sehnen, die der Achse der Ordinaten parallel sind, ist eine Gerade CD, die ein wenig zur Abszissenachse geneigt ist. Die ganze Linie ACB unterscheidet sich nur wenig von einer Parabel.

Fig. 209.



Dieses Gesetz der geraden Mittellinie ist von vielen Forschern für eine sehr grofse Anzahl von Substanzen bestätigt worden, z. B. von Rothmund, v. Hirsch, Dewar u. a. Batschinski hat gezeigt, dafs sich das Gesetz aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung ableiten läfst. In der Lehre vom kritischen Zustande werden wir die Bedeutung des Gesetzes noch genauer kennen lernen.

§ 10. Wärmekapazität c gesättigter Dämpfe. Wir hatten auf S. 666 die beiden Grundformeln (25, a) und (25, b):

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = A\,(\sigma - s)\,\frac{\partial p}{\partial t} \quad \cdots \quad (24)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = \frac{\varrho}{T} \quad \cdots \quad (25)$$

in denen ϱ die latente Verdampfungswärme, σ und s die specifischen Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, p die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei der Temperatur $T = t + 273$, C die Wärmekapazität der Flüssigkeit und c die Wärmekapazität des gesättigten Dampfes bedeutet, d. h. die erforderliche Wärmemenge, um 1 kg Dampf, welcher bei t^0 gesättigt ist und ein gewisses Volumen σ einnimmt, in Dampf umzuwandeln, welcher bei $(t + 1^0)$ gesättigt ist und ein kleineres Volumen σ' einnimmt. Bei dieser Umwandlung mufs der Dampf durch äufsere Kräfte komprimiert werden,

wobei in ihm eine gewisse Wärmemenge frei wird, die ihn von t^0 bis $(t + \tau^0)$ erwärmt. Je nachdem $\tau < 1$, $\tau = 1$ oder $\tau > 1$ ist, erhält man $c > 0$, $c = 0$, $c < 0$. Diese Frage haben wir auf S. 667 bei Einführung der Gröfse c näher behandelt. Die Wärmekapazität gesättigter Dämpfe c kann also eine negative Gröfse sein. Auf S. 668 ist bereits auf eine wichtige Folgerung hingewiesen worden:

Ist $c > 0$, so kondensiert sich der gesättigte Dampf bei Kompression zum Teil zu Flüssigkeit; bei Ausdehnung wird er überhitzt.

Wenn $c = 0$ ist, so bleibt der Dampf bei Kompression und bei Ausdehnung gesättigt.

Ist $c < 0$, so wird der Dampf bei Kompression überhitzt; bei Ausdehnung verdichtet er sich zum Teil zu Flüssigkeit.

Nach den Formeln (24) und (25) läfst sich c berechnen; dieses haben auch Clausius und Rankine (1850) gethan; sie entdeckten, dafs die Wärmekapazität gesättigten Wasserdampfes eine negative Gröfse ist. Formel (25) ergiebt

$$c = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} \quad \ldots \ldots \quad (26)$$

Führt man die totale Verdampfungswärme, s. (12) S. 646,

$$\lambda = \int_0^t C\,dt + \varrho \quad \ldots \ldots \quad (27)$$

ein, so erhält man

$$c = \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\varrho}{T} \quad \ldots \ldots \quad (28)$$

Für Wasser gab Regnault den Ausdruck $\lambda = 606,5 + 0,305\,t$ (S. 653), wonach $\frac{d\lambda}{dt} = 0,305$ ist. Für ϱ hatten wir (S. 653): $\varrho = 606,5 - 0,695\,t$ oder die genauere Formel (16, a), statt welcher Clausius die Formel $\varrho = 607 - 0,708\,t$, s. (18), S. 654), vorschlug. Substituiert man ϱ und λ in (28), so erhält man

$$c = 0,305 - \frac{607 - 0,708\,t}{273 + t} \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

Dies ergiebt

$t =$	0°	40	80	100	120	160	200
$c =$	−1,908	−1,538	−1,250	−1,130	−1,021	−0,832	−0,675.

Die Gröfsen c sind nicht allein negativ, sondern auch verhältnismäfsig sehr grofs, denn die Wärmekapazitäten aller Substanzen, ausgenommen Wasser und Wasserstoff, sind kleiner als Eins. Mit zunehmender Temperatur wird die Wärmekapazität c gröfser und nähert sich Null. Könnte man die Formel (29) auch bei grofsen t benutzen, so würde sich $c = 0$ bei $t = 520^0$ ergeben. Diese Folgerung ist aber

unzulässig, da die Untersuchungen von **Duhem** und **Mathias** gezeigt haben, dafs bei der kritischen Temperatur

$$c = -x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

anzunehmen ist.

Für Wasser beträgt die kritische Temperatur 365°, der Wert $c = 0$ existiert daher schwerlich für Wasserdämpfe.

Sehr wichtig ist, dafs die Formel (24) ähnliche negative Werte für c ergiebt. Aus derselben ergiebt sich

$$c = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - A(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t},$$

oder, wenn man λ einsetzt und das Volumen s vernachlässigt,

$$c = \frac{d\lambda}{dt} - A\sigma\frac{\partial p}{\partial t}.$$

Substituiert man hier $\frac{\partial p}{\partial t}$ nach den Versuchen von **Regnault**, σ nach den Experimenten von Fairbairn und Tate, $A = \frac{1}{424}$ und $\frac{d\lambda}{dt} = 0{,}305$, so erhalten wir folgende Zahlen:

$t =$	55,21°	77,49	92,65	117,17	131,77	144,74
$c =$	— 1,40	— 1,26	— 1,21	— 1,02	— 0,90	— 0,81.

Wüllner hat die Resultate der **Regnault**schen Bestimmungen der Gröfse λ durch eine andere empirische Formel ausgedrückt und erhielt für c

$$c = 1 - \frac{605{,}24}{T} - 0{,}001\,246\,T.$$

Diese Formel giebt überhaupt nicht $c > 0$; sie ergiebt den Maximalwert $c = -0{,}736$ bei 697° und dann eine Abnahme von c bei $t > 697°$.

Unter Benutzung von Formel (25) kann man c für verschiedene Substanzen berechnen. Es erweist sich, dafs alle untersuchten Substanzen in drei Gruppen geteilt werden können. Für die erste Gruppe ist innerhalb der bei den Experimenten erreichbaren Temperaturgrenzen $c < 0$, für die zweite $c > 0$, für die dritte Gruppe ändert die Gröfse c das Vorzeichen, indem sie von den negativen zu positiven Werten übergeht. Wenn die Theorie von **Duhem** und **Mathias**, s. (30), richtig ist, so müssen die Substanzen der dritten Gruppe bei zwei Temperaturen, die Substanzen der zweiten Gruppe wenigstens bei einer Temperatur $c = 0$ haben.

Erste Gruppe: $c < 0$. Hierher gehören, wie wir sahen, Wasser, ferner Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Regnault giebt für Schwefelkohlenstoff $C = 0{,}235\,23 + 0{,}000\,163\,0\,t$, $\lambda = 90{,}00 + 0{,}146\,01\,t - 0{,}000\,412\,3\,t^2$. Hiernach erhält man:

$t =$	0°	40	80	100	120	150
$c =$	−0,183	−0,160	−0,143	−0,140	−0,137	−0,132.

Für Aceton (C_3H_6O):

$$C = 0{,}506\,43 + 0{,}000\,793\,t;\ \lambda = 140{,}50 + 0{,}3664\,t - 0{,}000\,516\,t^2;$$

diese Formeln ergeben:

$t =$	0°	40	80	100	140
$c =$	−0,146	−0,100	−0,065	−0,051	−0,040.

Bei $t = 200^0$ kann man erwarten, dafs $c = 0$ wird.

Zweite Gruppe: $c > 0$. Hierher gehört Äthyläther ($C_4H_{10}O$), für welchen Regnault $C = 0{,}529\,01 + 0{,}000\,591\,6\,t$, $\lambda = 94{,}00 - 0{,}4500\,t - 0{,}000\,555\,6\,t^2$ giebt. Formel (25) ergiebt:

$t =$	0°	40	80	120
$c =$	+0,106	+0,120	+0,128	+0,133.

Bei einer gewissen niedrigen Temperatur (etwa −120°) läfst sich erwarten, dafs $c = 0$ wird.

Dritte Gruppe: c ändert das Vorzeichen bei einer leicht erreichbaren Temperatur τ. Hierher gehören Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und wahrscheinlich Alkohol.

Für Benzol erhält man:

$t =$	0°	40	80	112	120	160
$c =$	−0,155	−0,087	−0,040	−0,000	+0,009	+0,052.

Für CCl_4:

$t =$	0°	40	80	120	127	160
$c =$	−0,044	−0,026	−0,012	−0,002	0,000	+0,006.

Für Chloroform:

$t =$	0°	40	80	120	125	160
$c =$	−0,108	−0,065	−0,031	−0,003	0,000	+0,020.

Allen diesen Zahlen darf keine allzugrofse Bedeutung beigemessen werden; sie können nur als angenähert richtige gelten. Für Alkohol tritt die Änderung des Vorzeichens der Gröfse c bei etwa 135° ein. Alt (1903) hat gezeigt, dafs c für die gesättigten Dämpfe des Sauerstoffs und Stickstoffs ebenfalls negativ ist.

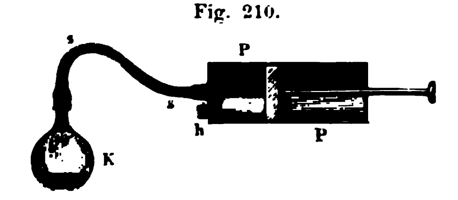
Stellt man diese Zahlen mit dem über den Einflufs der Kompression und Ausdehnung auf gesättigte Gase vorhin Gesagten zusammen, so können wir sagen, dafs gesättigte Wasser- oder Schwefelkohlenstoffdämpfe, wenn sie plötzlich komprimiert

werden, ungesättigt oder überhitzt werden müssen, wenn sie aber ausgedehnt werden, ein Teil der Dämpfe sich zu Flüssigkeit verdichten mufs.

Gesättigte Ätherdämpfe müssen sich bei Kompression zum Teil kondensieren und bei Ausdehnung ungesättigt werden. Chloroform-, Benzol- und CCl_4-Dämpfe müssen bei Temperaturen unter 125°, 127° und 112° die Eigenschaften der Wasserdämpfe, bei höheren Temperaturen die Eigenschaften der Ätherdämpfe besitzen.

Die Versuche von Hirn und Cazin haben diese bemerkenswerte theoretische Folgerung vollauf bestätigt. Hirn füllte einen mit Glasböden versehenen Cylinder mit Wasserdämpfen bei hohem Druck: wenn der Hahn, durch welchen der Dampf nach aufsen entweichen konnte, geöffnet wurde, so machte sich im Inneren des Cylinders dichter Nebel bemerkbar: ein Teil des Dampfes verdichtete sich bei der Ausdehnung. Hirn untersuchte ferner CS_2-Dämpfe und Ätherdämpfe, welche im Kolben K (Fig. 210) erhitzt wurden und den Glascylinder P erfüllten, wobei die Luft durch den Hahn h herausgedrängt wurde; letzterer wurde darauf geschlossen. Wenn der Kolben sich am rechten Ende des Cylinders befand, drückte Hirn denselben rasch in das Innere des Cylinders. Hierbei blieben die CS_2-Dämpfe durchsichtig, die Ätherdämpfe zeigten dagegen Nebel, wie es die Theorie verlangt.

Fig. 210.



Cazin beobachtete die Ausdehnung der Dämpfe bei dem Herauslassen derselben aus einem mit Glasböden versehenen Cylinder und aufserdem die Kompression und Ausdehnung der Dämpfe in einem Cylinder, welcher mit einem anderen Cylinder verbunden war, in dem ein Kolben rasch hin und her verschoben werden konnte. Diese Versuche lieferten eine vollkommene Bestätigung der Hirnschen Beobachtungsergebnisse hinsichtlich der Wasser- und Ätherdämpfe. Cazin untersuchte auch Benzol- und Chloroformdämpfe und fand, dafs sich bei gewissen Temperaturen Nebel bildete, wenn die Dämpfe sich ausdehnten, während sie bei Kompression durchsichtig blieben. Bei höheren Temperaturen zeigte sich die entgegengesetzte Erscheinung. Cazin folgerte aus seinen Beobachtungen, dafs $c = 0$ für Chloroform bei 130° und für Benzol bei 120° sei; diese Temperaturen unterscheiden sich nicht viel von den auf Grund der Theorie berechneten. Wilson hat gezeigt, dafs Staub eine grofse Rolle bei der Nebelbildung infolge Ausdehnung gesättigter Dämpfe spielt.

Bei der Ausdehnung im Cylinder der Dampfmaschine geht ein Teil der Dämpfe in den flüssigen Zustand über.

S. 602 hatten wir die Formel (17, b)

$$c = c_p - A\,T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial t}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$$

entwickelt. Dieselbe ist z. B. von Dieterici (1903) benutzt worden, um c für Kohlensäure und Isopentan zu berechnen.

Wir wollen nun einige interessante Aufgaben behandeln, welche auf gesättigte Dämpfe Bezug haben, und zwar wollen wir bestimmen, ein wie grofser Teil μ einer Gewichtseinheit bei der absoluten Temperatur T_0 gesättigter Dämpfe im dampfförmigen Zustande verbleibt, wenn eine plötzliche Ausdehnung, welche die Temperatur des Dampfes von T_0 bis T erniedrigt, vor sich geht. Wir hatten auf S. 674 die Formel (44, b) für den Fall einer adiabatischen Zustandsänderung des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit:

$$C\,lg\,T + \frac{\mu\varrho}{T} = K \quad\quad (31)$$

wo C die Wärmekapazität der Flüssigkeit, K eine konstante Zahl ist. Bei $T = T_0$ haben wir $\varrho = \varrho_0$ und $\mu = 1$. folglich

$$K = C\,lg\,T_0 + \frac{\varrho_0}{T_0} \quad\quad (32)$$

Auf diese Weise kennen wir K. Formel (31) ergiebt dann das gesuchte μ. Für Wasser ist $C = 1$, folglich

$$K = lg\,T_0 + \frac{\varrho_0}{T_0},$$

$$\mu = \frac{T}{\varrho}(K - lg\,T).$$

Substituieren wir K, so erhalten wir schliefslich

$$\mu = \frac{T}{\varrho}\left(\frac{\varrho_0}{T_0} + lg\,\frac{T_0}{T}\right) \quad\quad (33)$$

Für andere Dämpfe erhalten wir die allgemeinere Formel

$$\mu = \frac{T}{\varrho}\left(\frac{\varrho_0}{T} + C\,lg\frac{T_0}{T}\right) \quad\quad (34)$$

Durch diese Formel ist unsere Aufgabe vollkommen gelöst. Wir lassen hier einige von Bertrand gegebene Beispiele folgen.

1. Wasserdampf, gesättigt bei 150° ($T_0 = 423$, $\varrho_0 = 500{,}78$); gesucht wird μ für verschiedene t bis $t = 40°$ ($T = 313$).

$t =$ 150°	130	110	90	70	50	40
$\mu =$ 1	0,9640	0,9283	0,8927	0,8571	0,8221	0,8041.

2. Wasserdampf, gesättigt bei 200° ($T_0 = 473$, $\varrho_0 = 464{,}3$); gesucht ist μ für verschiedene t bis $t = 100°$ ($T = 373$).

$t =$	2[illegible]	1[illegible]	16[illegible]	14[illegible]	12[illegible]	100
$\mu =$	1	[illegible]992	0.[illegible]257	[illegible]	[illegible]78[illegible]	0.[illegible]476.

3. Ätherdampf, gesättigt bei 40° ($T_1 = 313$); gesucht ist μ für verschiedene Temperaturen t bis $t = 120°$, welche bei Kompression der Dämpfe erhalten werden. Es ergeben sich folgende Zahlen

$t =$	40°	60	80	100	120
$\mu =$	1	0.[illegible]651	0.710[illegible]	0.5313	0.3169.

Formel (31) gewährt die Möglichkeit, auch viele andere Aufgaben zu lösen, welche sich auf den Fall beziehen, wo μ im Anfangszustande nicht gleich Eins ist. Wir wollen noch eine der von **Bertrand** gelösten Aufgaben anführen.

4. Gegeben ist eine Gewichtseinheit Wasser bei 200°; indem man dasselbe verdampfen läfst, kühlt es sich ab. Gesucht wird μ für verschiedene Temperaturen des Gemisches. In diesem Falle ist der Anfangswert $\mu_0 = 0$ und folglich $K = lg\, T_0$. Formel (31) ergiebt

$$\mu = \frac{T}{T_0}\, lg\, \frac{T_0}{T},$$

wo $T_0 = 473$ ist. Man erhält dann die Zahlen:

$t =$	200°	150	100	50	0
$\mu =$	0	0.0944	0.1651	0.2156	0,2474.

Das Wasser kühlt sich bis 0° ab, bevor ein Viertel desselben verdampft.

Eine interessante Formel von **Lippmann** über die Abhängigkeit des Volumens v von der Gröfse μ bei **adiabatischen** Zustandsänderungen wollen wir noch anführen. Diese Formel lautet

$$\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s - \frac{\varrho}{c}\frac{\partial \sigma}{\partial t}.$$

Sie unterscheidet sich durch das letzte Glied von der Formel (7), S. 599, welche sich auf eine **isotherme** Zustandsänderung bezieht. **Mathias** (1898) hat diese Formel benutzt als Grundlage eingehender Studien verschiedener Eigenschaften von gesättigten Dämpfen.

Wir wollen noch der bemerkenswerten Arbeiten von **Mathias** Erwähnung thun, welcher im Jahre 1896 zum ersten Male **experimentell** nachgewiesen hat, dafs die Gröfse c negativ sein könne. Es gelang ihm, die Wärmemenge q kalorimetrisch zu bestimmen, welche zur Erwärmung gesättigten SO_2-Dampfes von 20° bis $t°$ erforderlich ist, unter der Bedingung, dafs der Dampf gesättigt bleibt. Es ist klar, dafs $c = \frac{dq}{dt}$ ist.

Die **Versuche** ergaben für q **negative Werte**. Es erwies sich, dafs $c < 0$ bei 20°; weiterhin wächst c und wird bei 97,5°

gleich 0; bei 106° erreicht c das positive Maximum, nimmt darauf wieder ab, und bei $t = 114°$ ist wieder $c = 0$. Über 114° ist die Wärmekapazität negativ und wächst ihrem absoluten Werte nach rasch. Bei der kritischen Temperatur (156°) mufs sich, nach der Ansicht von Mathias, $c = -\infty$ ergeben, wie schon vorhin erwähnt wurde. Seine Untersuchungen der latenten Verdampfungswärme ϱ von flüssigen CO_2, SO_2 und N_2O führten ihn zu dem Schlusse, dafs bei der kritischen Temperatur t' nicht allein $\varrho = 0$, sondern auch $\frac{d\varrho}{dt} = -\infty$ ist, d. h., dafs die Kurve $\varrho = \varphi(t)$ die Achse t unter einem Winkel von 90° schneidet. Hieraus, sowie auf Grund der Formel (25) schliefst Mathias, dafs bei $t = t'$ sich $c = -\infty$ ergeben mufs.

§ 11. Wärmekapazität c_p gesättigter Dämpfe. Wir haben auf S. 603 die Formel (17, c) entwickelt, nach welcher

$$c_p = C_p + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} - \left[\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p\right] \frac{\varrho}{\sigma - s}$$

ist. Man kann diese Formel einfacher schreiben:

$$c_p = C_p + \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \frac{\partial}{\partial t} lg \frac{\sigma - s}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34, a)$$

Wendet man diese Formel auf den Fall der Verdampfung an, so ist c_p die Wärmekapazität des gesättigten Dampfes, welcher bei konstantem Druck erwärmt wird, wobei derselbe aufhört gesättigt zu sein; auf den nämlichen Fall der Erwärmung bezieht sich die Gröfse $\partial \sigma$, wo σ das specifische Volumen des gesättigten Dampfes ist; C_p ist die Wärmekapazität der Flüssigkeit, ϱ die latente Verdampfungswärme, s das specifische Volumen der Flüssigkeit. Wenden wir nun diese Formel auf gesättigte Wasserdämpfe bei 100° an. Planck setzt folgende Werte ein (wir wählen das Kilogramm und das Kubikmeter als Gewichts- und Volumeinheit): $T = 373$, $C_p = 1{,}03$, $\varrho = 536$, $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -0{,}708$ (nach den Daten von Regnault für 100°). $s = 0{,}001$, $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = 0{,}000001$; ferner benutzt er eine Beobachtung von Hirn, welcher fand, dafs 1 kg gesättigten Wasserdampfes bei 100° ein Volumen von 1,6504 cbm einnimmt, und dafs bei Erwärmung (bei $p = Const$) bis 118,5° das Volumen bis 1,740 cbm wächst. Hiernach ist $\sigma = 1{,}6504$, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \frac{1{,}740 - 1{,}6504}{18{,}5} = 0{,}00484$. Setzt man diese Werte ein, so erhält man für gesättigten Wasserdampf bei 100°

$$c_p = 0{,}47.$$

Direkte Messungen von Regnault ergaben $c_p = 0{,}48$.

VII. Avenarius, Fürst Galizin, Horstmann, Ansdell, Jewett (1902) (Na und Hg) u. a. haben weitere Methoden oder die besprochenen in abgeänderter Form benutzt.

Fürst Galizin erwärmte eine gegebene Gewichtsmenge P einer Flüssigkeit in einer zugeschmolzenen Röhre und beobachtete die Temperatur in dem Moment, wo der letzte Tropfen der Flüssigkeit verschwindet. Kennt man das Volumen V der Röhre, so ist σ leicht zu finden.

Wir haben die Messungsergebnisse von verschiedenen Forschern, insbesondere die Resultate bezüglich des Wasserdampfes angeführt. Von den empirischen Formeln, welche p und σ zu einander in Beziehung setzen, haben wir schon früher diejenigen von Rankine und Zeuner (S. 742) angeführt und auf andere kompliziertere Formeln hingewiesen. Sämtliche Messungen der Gröfse σ findet man in Winkelmanns Handbuch der Physik, Tl. II, 2, S. 746 bis 826. Wir entnehmen diesem Werke noch einige Daten.

I. Wasserdampf. Wir fügen den vorhin erwähnten Zahlen, welche von Fairbairn und Tate, Perot, Wüllner und Grotrian und schliefslich von Battelli gefunden wurden, noch die von Ramsay und Young für hohe Temperaturen gegebenen hinzu; Δ' ist die Dichte, bezogen auf Wasserstoff, so dafs $\Delta' = 14{,}44\,\Delta$ ist.

$t =$	230°	240	250	260	270
$\sigma =$	0,073 06	0,061 28	0,051 43	0,042 19	0,036 15
$\Delta' =$	10,22	10,40	10,63	10,94	11,36.

2. Dämpfe von CO_2. Cailletet und Mathias (s. S. 755) und Amagat (1892) gaben folgende Zahlen:

Cailletet und Mathias		Amagat		
t^0	Dichte gesättigt. Dampfes, bezogen auf Wasser	t^0	Dichte gesättigt. Dampfes, bezogen auf Wasser	Dichte der Flüssigkeit, bezogen auf Wasser
— 29,8°	0,0352	0°	0,096	0,914
— 21,8	0,0526	+ 10,0	0,133	0,856
— 12,0	0,0692	20,0	0,190	0,766
— 1,4	0,0953	25,0	0,240	0,703
+ 8,2	0,1304	30,0	0,334	0,598
+ 17,3	0,1835	30,5	0,356	0,574
+ 25,0	0,2543	31,0	0,392	0,536
+ 30,2	0,3507	31,35	0,464	0,464

Die empirische Formel ist auf S. 756 gegeben worden; die kritische Temperatur, bei der die Dichte des Dampfes und der Flüssigkeit die gleiche wird, ist 31,35°.

3. Sauerstoff. Wroblewski fand für die Dichte δ gesättigter Dämpfe, bezogen auf Wasser: $\delta = 1{,}24$ bei $t = -200{,}2^0$ und $\delta = 0{,}6$ bei $t = -108{,}0^0$; Olszewski: δ zwischen 1,110 und 1,137 bei $t = -181{,}4^0$.

4. Stickstoff. Olszewski: δ zwischen 0,859 und 0,905 bei $t = -193^0$ ($p = 760$ mm).

5. Äthylen. Cailletet und Mathias:

$t =$	$-30{,}0^0$	$-23{,}0$	$-11{,}5$	$-2{,}0$	$+4{,}5$	$+8{,}9$
$\delta =$	0,0329	0,0389	0,0528	0,0831	0,1127	0,1500.

6. Methan. Olszewski: $\delta = 0{,}4148$ bei $t = -164{,}0^0$ ($p = 760$ mm).

7. Schwefelkohlenstoff. Wir geben einige von Battelli gefundene Zahlen, welche die Inkonstanz der Dichte $\varDelta$, bezogen auf Luft, erkennen lassen:

$t =$	$-29{,}34^0$	$+22{,}44$	99,24	159,10	209,32	229,46	273,0
$\sigma =$	20,482	0,733	0,0857	0,0287	0,010 09	0,007 04	0,002 72
$\varDelta =$	2,6205	2,6792	2,7992	3,0759	3,805 7	4,346 8	7,828 0.

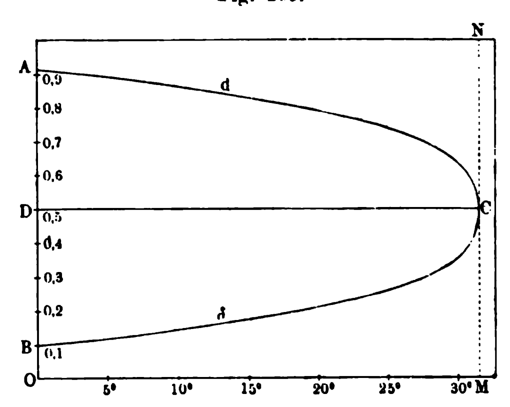
Von grofsem Interesse sind ferner die Resultate der Beobachtungen, welche Ansdell an HCl, S. Young an $SnCl_4$, CCl_4, C_6H_6, Ramsay und Young und Battelli an Äthyläther und Äthylalkohol, Young an Methylalkohol angestellt haben.

Besonders interessant sind die Dämpfe der Essigsäure, deren Dichte bei niedrigen Temperaturen, und wenn sie von der Sättigung weit entfernt sind, gröfser ist als die theoretische (Bd. I). Bei diesem Dampfe haben wir zusammengesetzte Moleküle, welche bei Zunahme der Temperatur zerfallen. Hieraus erklärt sich, weshalb die Dichte $\varDelta'$ (bezogen auf H = 1) zunächst abnimmt, darauf aber wächst. Wir geben hier einige Zahlen von Ramsay und Young (1886) und von Young (1891):

t	σ	$\varDelta'$	t	σ	$\varDelta'$
20°	13,08	59,3	220,0°	0,032 9	53,5
50	3,326	55,0	250,0	0,019 3	56,5
100	0,546	50,95	280,0	—	67,1
150	0,142	50,06 (Minim.)	300,0	0,005 81	83,1
			321,65 (krit. Temp.)	0,002 46	137,7
200	0,0487	51,06			

Zum Schlufs wollen wir noch das sogenannte Gesetz der geraden Mittellinie erwähnen, welches von Mathias entdeckt wurde. Nimmt man als Abszissen die Temperatur und als Ordinaten die Dichten d der Flüssigkeit und δ des gesättigten Dampfes, so erhält man zwei Kurven AC und BC (Fig. 209), welche in einem bestimmten, der kritischen Temperatur entsprechenden Punkte C zusammentreffen (die Zeichnung bezieht sich auf CO_2). Der geometrische Ort der Mitten der Sehnen, die der Achse der Ordinaten parallel sind, ist eine Gerade CD, die ein wenig zur Abszissenachse geneigt ist. Die ganze Linie ACB unterscheidet sich nur wenig von einer Parabel.

Fig. 209.



Dieses Gesetz der geraden Mittellinie ist von vielen Forschern für eine sehr grofse Anzahl von Substanzen bestätigt worden, z. B. von Rothmund, v. Hirsch, Dewar u. a. Batschinski hat gezeigt, dafs sich das Gesetz aus der van der Waalsschen Zustandsgleichung ableiten läfst. In der Lehre vom kritischen Zustande werden wir die Bedeutung des Gesetzes noch genauer kennen lernen.

§ 10. Wärmekapazität c gesättigter Dämpfe. Wir hatten auf S. 666 die beiden Grundformeln (25, a) und (25, b):

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = A\,(\sigma - s)\,\frac{\partial p}{\partial t} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (24)$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + C - c = \frac{\varrho}{T} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (25)$$

in denen ϱ die latente Verdampfungswärme, σ und s die specifischen Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit, p die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei der Temperatur $T = t + 273$, C die Wärmekapazität der Flüssigkeit und c die Wärmekapazität des gesättigten Dampfes bedeutet, d. h. die erforderliche Wärmemenge, um 1 kg Dampf, welcher bei t^0 gesättigt ist und ein gewisses Volumen σ einnimmt, in Dampf umzuwandeln, welcher bei $(t + 1^0)$ gesättigt ist und ein kleineres Volumen σ' einnimmt. Bei dieser Umwandlung mufs der Dampf durch äufsere Kräfte komprimiert werden,

wobei in ihm eine gewisse Wärmemenge frei wird, die ihn von t^0 bis $(t + \tau^0)$ erwärmt. Je nachdem $\tau < 1$, $\tau = 1$ oder $\tau > 1$ ist, erhält man $c > 0$, $c = 0$, $c < 0$. Diese Frage haben wir auf S. 667 bei Einführung der Gröfse c näher behandelt. Die Wärmekapazität gesättigter Dämpfe c kann also eine negative Gröfse sein. Auf S. 668 ist bereits auf eine wichtige Folgerung hingewiesen worden:

Ist $c > 0$, so kondensiert sich der gesättigte Dampf bei Kompression zum Teil zu Flüssigkeit; bei Ausdehnung wird er überhitzt.

Wenn $c = 0$ ist, so bleibt der Dampf bei Kompression und bei Ausdehnung gesättigt.

Ist $c < 0$, so wird der Dampf bei Kompression überhitzt; bei Ausdehnung verdichtet er sich zum Teil zu Flüssigkeit.

Nach den Formeln (24) und (25) läfst sich c berechnen; dieses haben auch Clausius und Rankine (1850) gethan; sie entdeckten, dafs die Wärmekapazität gesättigten Wasserdampfes eine negative Gröfse ist. Formel (25) ergiebt

$$c = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Führt man die totale Verdampfungswärme, s. (12) S. 646,

$$\lambda = \int_0^t C\,dt + \varrho \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

ein, so erhält man

$$c = \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\varrho}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

Für Wasser gab Regnault den Ausdruck $\lambda = 606{,}5 + 0.305\,t$ (S. 653), wonach $\frac{d\lambda}{dt} = 0{,}305$ ist. Für ϱ hatten wir (S. 653): $\varrho = 606{,}5 - 0.695\,t$ oder die genauere Formel (16, a), statt welcher Clausius die Formel $\varrho = 607 - 0{,}708\,t$, s. (18), S. 654), vorschlug. Substituiert man ϱ und λ in (28), so erhält man

$$c = 0.305 - \frac{607 - 0{,}708\,t}{273 + t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

Dies ergiebt

$t =$	0°	40	80	100	120	160	200
$c =$	— 1,908	— 1,538	— 1.250	— 1.130	— 1.021	— 0,832	— 0,675.

Die Gröfsen c sind nicht allein negativ, sondern auch verhältnismäfsig sehr grofs, denn die Wärmekapazitäten aller Substanzen, ausgenommen Wasser und Wasserstoff, sind kleiner als Eins. Mit zunehmender Temperatur wird die Wärmekapazität c gröfser und nähert sich Null. Könnte man die Formel (29) auch bei grofsen t benutzen, so würde sich $c = 0$ bei $t = 520^0$ ergeben. Diese Folgerung ist aber

unzulässig, da die Untersuchungen von Duhem und Mathias gezeigt haben, dafs bei der kritischen Temperatur

$$c = -\infty \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

anzunehmen ist.

Für Wasser beträgt die kritische Temperatur 365°, der Wert $c = 0$ existiert daher schwerlich für Wasserdämpfe.

Sehr wichtig ist, dafs die Formel (24) ähnliche negative Werte für c ergiebt. Aus derselben ergiebt sich

$$c = C + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - A\,(\sigma - s)\,\frac{\partial p}{\partial t},$$

oder, wenn man λ einsetzt und das Volumen s vernachlässigt,

$$c = \frac{d\lambda}{dt} - A\,\sigma\,\frac{\partial p}{\partial t}.$$

Substituiert man hier $\frac{\partial p}{\partial t}$ nach den Versuchen von Regnault, σ nach den Experimenten von Fairbairn und Tate, $A = \frac{1}{424}$ und $\frac{d\lambda}{dt} = 0{,}305$, so erhalten wir folgende Zahlen:

$t =$	55,21°	77,49	92,65	117,17	131,77	144,74
$c =$	— 1,40	— 1,26	— 1,21	— 1,02	— 0,90	— 0,81.

Wüllner hat die Resultate der Regnaultschen Bestimmungen der Gröfse λ durch eine andere empirische Formel ausgedrückt und erhielt für c

$$c = 1 - \frac{605{,}24}{T} - 0{,}001\,246\,T.$$

Diese Formel giebt überhaupt nicht $c > 0$; sie ergiebt den Maximalwert $c = -0{,}736$ bei 697° und dann eine Abnahme von c bei $t > 697°$.

Unter Benutzung von Formel (25) kann man c für verschiedene Substanzen berechnen. Es erweist sich, dafs alle untersuchten Substanzen in drei Gruppen geteilt werden können. Für die erste Gruppe ist innerhalb der bei den Experimenten erreichbaren Temperaturgrenzen $c < 0$, für die zweite $c > 0$, für die dritte Gruppe ändert die Gröfse c das Vorzeichen, indem sie von den negativen zu positiven Werten übergeht. Wenn die Theorie von Duhem und Mathias, s. (30), richtig ist, so müssen die Substanzen der dritten Gruppe bei zwei Temperaturen, die Substanzen der zweiten Gruppe wenigstens bei einer Temperatur $c = 0$ haben.

Erste Gruppe: $c < 0$. Hierher gehören, wie wir sahen, Wasser, ferner Schwefelkohlenstoff und Aceton.

Regnault giebt für Schwefelkohlenstoff $C = 0{,}235\,23 + 0{,}000\,163\,0\,t$, $\lambda = 90{,}00 + 0{,}146\,01\,t - 0{,}000\,412\,3\,t^2$. Hiernach erhält man:

$t =$	0°	40	80	100	120	150
$c =$	—0,183	—0,160	—0,143	—0,140	—0,137	—0,132.

Für Aceton (C_3H_6O):

$$C = 0{,}506\,43 + 0{,}000\,793\,t;\ \lambda = 140{,}50 + 0{,}3664\,t - 0{,}000\,516\,t^2;$$

diese Formeln ergeben:

$t =$	0°	40	80	100	140
$c =$	—0,146	—0,100	—0,065	—0,051	—0,040.

Bei $t = 200^0$ kann man erwarten, dafs $c = 0$ wird.

Zweite Gruppe: $c > 0$. Hierher gehört Äthyläther ($C_4H_{10}O$), für welchen Regnault $C = 0{,}529\,01 + 0{,}000\,591\,6\,t$, $\lambda = 94{,}00 - 0{,}4500\,t - 0{,}000\,555\,6\,t^2$ giebt. Formel (25) ergiebt:

$t =$	0°	40	80	120
$c =$	+0,106	+0,120	+0,128	+0,133.

Bei einer gewissen niedrigen Temperatur (etwa —120°) läfst sich erwarten, dafs $c = 0$ wird.

Dritte Gruppe: c ändert das Vorzeichen bei einer leicht erreichbaren Temperatur τ. Hierher gehören Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und wahrscheinlich Alkohol.

Für Benzol erhält man:

$t =$	0°	40	80	112	120	160
$c =$	—0,155	—0,087	—0,040	—0,000	+0,009	+0,052.

Für CCl_4:

$t =$	0°	40	80	120	127	160
$c =$	—0,044	—0,026	—0,012	—0,002	0,000	+0,006.

Für Chloroform:

$t =$	0°	40	80	120	125	160
$c =$	—0,108	—0,065	—0,031	—0,003	0,000	+0,020.

Allen diesen Zahlen darf keine allzugrofse Bedeutung beigemessen werden; sie können nur als angenähert richtige gelten. Für Alkohol tritt die Änderung des Vorzeichens der Gröfse c bei etwa 135° ein. Alt (1903) hat gezeigt, dafs c für die gesättigten Dämpfe des Sauerstoffs und Stickstoffs ebenfalls negativ ist.

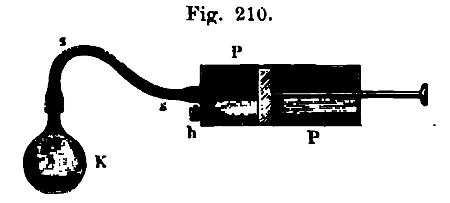
Stellt man diese Zahlen mit dem über den Einflufs der Kompression und Ausdehnung auf gesättigte Gase vorhin Gesagten zusammen, so können wir sagen, dafs gesättigte Wasser- oder Schwefelkohlenstoffdämpfe, wenn sie plötzlich komprimiert

werden, ungesättigt oder überhitzt werden müssen, wenn sie aber ausgedehnt werden, ein Teil der Dämpfe sich zu Flüssigkeit verdichten mufs.

Gesättigte Ätherdämpfe müssen sich bei Kompression zum Teil kondensieren und bei Ausdehnung ungesättigt werden. Chloroform-, Benzol- und CCl_4-Dämpfe müssen bei Temperaturen unter 125°, 127° und 112° die Eigenschaften der Wasserdämpfe, bei höheren Temperaturen die Eigenschaften der Ätherdämpfe besitzen.

Die Versuche von Hirn und Cazin haben diese bemerkenswerte theoretische Folgerung vollauf bestätigt. Hirn füllte einen mit Glasböden versehenen Cylinder mit Wasserdämpfen bei hohem Druck: wenn der Hahn, durch welchen der Dampf nach aufsen entweichen konnte, geöffnet wurde, so machte sich im Inneren des Cylinders dichter Nebel bemerkbar: ein Teil des Dampfes verdichtete sich bei der Ausdehnung. Hirn untersuchte ferner CS_2-Dämpfe und Ätherdämpfe, welche im Kolben K (Fig. 210) erhitzt wurden und den Glascylinder P erfüllten, wobei die Luft durch den Hahn h herausgedrängt wurde; letzterer wurde darauf geschlossen. Wenn der Kolben sich am rechten Ende des Cylinders befand, drückte Hirn denselben rasch in das Innere des Cylinders. Hierbei blieben die CS_2-Dämpfe durchsichtig, die Ätherdämpfe zeigten dagegen Nebel, wie es die Theorie verlangt.

Fig. 210.



Cazin beobachtete die Ausdehnung der Dämpfe bei dem Herauslassen derselben aus einem mit Glasböden versehenen Cylinder und aufserdem die Kompression und Ausdehnung der Dämpfe in einem Cylinder, welcher mit einem anderen Cylinder verbunden war, in dem ein Kolben rasch hin und her verschoben werden konnte. Diese Versuche lieferten eine vollkommene Bestätigung der Hirnschen Beobachtungsergebnisse hinsichtlich der Wasser- und Ätherdämpfe. Cazin untersuchte auch Benzol- und Chloroformdämpfe und fand, dafs sich bei gewissen Temperaturen Nebel bildete, wenn die Dämpfe sich ausdehnten, während sie bei Kompression durchsichtig blieben. Bei höheren Temperaturen zeigte sich die entgegengesetzte Erscheinung. Cazin folgerte aus seinen Beobachtungen, dafs $c = 0$ für Chloroform bei 130° und für Benzol bei 120° sei; diese Temperaturen unterscheiden sich nicht viel von den auf Grund der Theorie berechneten. Wilson hat gezeigt, dafs Staub eine grofse Rolle bei der Nebelbildung infolge Ausdehnung gesättigter Dämpfe spielt.

Bei der Ausdehnung im Cylinder der Dampfmaschine geht ein Teil der Dämpfe in den flüssigen Zustand über.

S. 602 hatten wir die Formel (17, b)

$$c = c_p - A\,T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial t}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_\mu$$

entwickelt. Dieselbe ist z. B. von Dieterici (1903) benutzt worden, um c für Kohlensäure und Isopentan zu berechnen.

Wir wollen nun einige interessante Aufgaben behandeln, welche auf gesättigte Dämpfe Bezug haben, und zwar wollen wir bestimmen, ein wie grofser Teil μ einer Gewichtseinheit bei der absoluten Temperatur T_0 gesättigter Dämpfe im dampfförmigen Zustande verbleibt, wenn eine plötzliche Ausdehnung, welche die Temperatur des Dampfes von T_0 bis T erniedrigt, vor sich geht. Wir hatten auf S. 674 die Formel (44, b) für den Fall einer adiabatischen Zustandsänderung des Gemisches von Dampf und Flüssigkeit:

$$C\,lg\,T + \frac{\mu\varrho}{T} = K \quad \ldots \ldots \ldots \quad (31)$$

wo C die Wärmekapazität der Flüssigkeit, K eine konstante Zahl ist. Bei $T = T_0$ haben wir $\varrho = \varrho_0$ und $\mu = 1$, folglich

$$K = C\,lg\,T_0 + \frac{\varrho_0}{T_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (32)$$

Auf diese Weise kennen wir K. Formel (31) ergiebt dann das gesuchte μ. Für Wasser ist $C = 1$, folglich

$$K = lg\,T_0 + \frac{\varrho_0}{T_0},$$

$$\mu = \frac{T}{\varrho}(K - lg\,T).$$

Substituieren wir K, so erhalten wir schliefslich

$$\mu = \frac{T}{\varrho}\left(\frac{\varrho_0}{T_0} + lg\frac{T_0}{T}\right) \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

Für andere Dämpfe erhalten wir die allgemeinere Formel

$$\mu = \frac{T}{\varrho}\left(\frac{\varrho_0}{T} + C\,lg\frac{T_0}{T}\right) \quad \ldots \ldots \quad (34)$$

Durch diese Formel ist unsere Aufgabe vollkommen gelöst. Wir lassen hier einige von Bertrand gegebene Beispiele folgen.

1. Wasserdampf, gesättigt bei 150° ($T_0 = 423$, $\varrho_0 = 500{,}78$); gesucht wird μ für verschiedene t bis $t = 40°$ ($T = 313$).

$t =$ 150°	130	110	90	70	50	40
$\mu =$ 1	0,9640	0,9283	0,8927	0,8571	0,8221	0,8041.

2. Wasserdampf, gesättigt bei 200° ($T_0 = 473$, $\varrho_0 = 464{,}3$); gesucht ist μ für verschiedene t bis $t = 100°$ ($T = 373$).

$t =$	200^0	180	160	140	120	100
$\mu =$	1	0,9692	0,9387	0,9083	0,8780	0,8476.

3. **Ätherdampf**, gesättigt bei 40^0 ($T_0 = 313$); gesucht ist μ für verschiedene Temperaturen t bis $t = 120^0$, welche bei **Kompression** der Dämpfe erhalten werden. Es ergeben sich folgende Zahlen:

$t =$	40^0	60	80	100	120
$\mu =$	1	0,8651	0,7109	0,5313	0,3169.

Formel (31) gewährt die Möglichkeit, auch viele andere Aufgaben zu lösen, welche sich auf den Fall beziehen, wo μ im Anfangszustande nicht gleich Eins ist. Wir wollen noch eine der von **Bertrand** gelösten Aufgaben anführen.

4. Gegeben ist eine Gewichtseinheit Wasser bei 200^0; indem man dasselbe verdampfen läfst, kühlt es sich ab. Gesucht wird μ für verschiedene Temperaturen des Gemisches. In diesem Falle ist der Anfangswert $\mu_0 = 0$ und folglich $K = lg\, T_0$. Formel (31) ergiebt

$$\mu = \frac{T}{T_0}\, lg\, \frac{T_0}{T},$$

wo $T_0 = 473$ ist. Man erhält dann die Zahlen:

$t =$	200^0	150	100	50	0
$\mu =$	0	0,0944	0,1651	0,2156	0,2474.

Das Wasser kühlt sich bis 0^0 ab, bevor ein Viertel desselben verdampft.

Eine interessante Formel von **Lippmann** über die Abhängigkeit des Volumens v von der Gröfse μ bei **adiabatischen** Zustandsänderungen wollen wir noch anführen. Diese Formel lautet

$$\frac{\partial v}{\partial \mu} = \sigma - s - \frac{\varrho}{c}\frac{\partial \sigma}{\partial t}.$$

Sie unterscheidet sich durch das letzte Glied von der Formel (7), S. 599, welche sich auf eine **isotherme** Zustandsänderung bezieht. **Mathias** (1898) hat diese Formel benutzt als Grundlage eingehender Studien verschiedener Eigenschaften von gesättigten Dämpfen.

Wir wollen noch der bemerkenswerten Arbeiten von **Mathias** Erwähnung thun, welcher im Jahre 1896 zum ersten Male **experimentell** nachgewiesen hat, dafs die Gröfse c negativ sein könne. Es gelang ihm, die Wärmemenge q kalorimetrisch zu bestimmen, welche zur Erwärmung gesättigten SO_2-Dampfes von 20^0 bis t^0 erforderlich ist, unter der Bedingung, dafs der Dampf gesättigt bleibt. Es ist klar, dafs $c = \frac{dq}{dt}$ ist.

Die Versuche ergaben für q negative Werte. Es erwies sich, dafs $c < 0$ bei 20^0; weiterhin wächst c und wird bei $97{,}5^0$

gleich 0; bei 106° erreicht c das positive Maximum, nimmt darauf wieder ab, und bei $t = 114°$ ist wieder $c = 0$. Über 114° ist die Wärmekapazität negativ und wächst ihrem absoluten Werte nach rasch. Bei der kritischen Temperatur (156°) muſs sich, nach der Ansicht von Mathias, $c = -\infty$ ergeben, wie schon vorhin erwähnt wurde. Seine Untersuchungen der latenten Verdampfungswärme ϱ von flüssigen CO_2, SO_2 und N_2O führten ihn zu dem Schlusse, daſs bei der kritischen Temperatur t' nicht allein $\varrho = 0$, sondern auch $\frac{d\varrho}{dt} = -\infty$ ist, d. h., daſs die Kurve $\varrho = \varphi(t)$ die Achse t unter einem Winkel von 90° schneidet. Hieraus, sowie auf Grund der Formel (25) schlieſst Mathias, daſs bei $t = t'$ sich $c = -\infty$ ergeben muſs.

§ 11. Wärmekapazität c_p gesättigter Dämpfe. Wir haben auf S. 603 die Formel (17, c) entwickelt, nach welcher

$$c_p = C_p + \frac{\partial \varrho}{\partial t} - \frac{\varrho}{T} - \left[\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p\right] \frac{\varrho}{\sigma - s}$$

ist. Man kann diese Formel einfacher schreiben:

$$c_p = C_p + \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \varrho \frac{\partial}{\partial t} lg \frac{\sigma - s}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (34, \text{a})$$

Wendet man diese Formel auf den Fall der Verdampfung an, so ist c_p die Wärmekapazität des gesättigten Dampfes, welcher bei konstantem Druck erwärmt wird, wobei derselbe aufhört gesättigt zu sein; auf den nämlichen Fall der Erwärmung bezieht sich die Gröſse $\partial \sigma$, wo σ das specifische Volumen des gesättigten Dampfes ist; C_p ist die Wärmekapazität der Flüssigkeit, ϱ die latente Verdampfungswärme, s das specifische Volumen der Flüssigkeit. Wenden wir nun diese Formel auf gesättigte Wasserdämpfe bei 100° an. Planck setzt folgende Werte ein (wir wählen das Kilogramm und das Kubikmeter als Gewichts- und Volumeinheit): $T = 373$, $C_p = 1{,}03$, $\varrho = 536$, $\frac{\partial \varrho}{\partial t} = -0{,}708$ (nach den Daten von Regnault für 100°), $s = 0{,}001$, $\left(\frac{\partial s}{\partial t}\right)_p = 0{,}000\,001$; ferner benutzt er eine Beobachtung von Hirn, welcher fand, daſs 1 kg gesättigten Wasserdampfes bei 100° ein Volumen von 1,6504 cbm einnimmt, und daſs bei Erwärmung (bei $p = Const$) bis 118,5° das Volumen bis 1,740 cbm wächst. Hiernach ist $\sigma = 1{,}6504$, $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial t}\right)_p = \frac{1{,}740 - 1{,}6504}{18{,}5} = 0{,}004\,84$. Setzt man diese Werte ein, so erhält man für gesättigten Wasserdampf bei 100°

$$c_p = 0{,}47.$$

Direkte Messungen von Regnault ergaben $c_p = 0{,}48$.

Thiesen (1902) benutzte die Formel (34, a), um c_p für gesättigten Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen zu berechnen. Er findet $c_p = 0{,}4655$ bei 0^0; bei 80^0 hat c_p einen Minimalwert $c_p = 0{,}415$; bei 180^0 steigt der Wert bis $c_p = 0{,}51$. Auch Tumlirz und Mathias haben die Gröfse c_p oder die entsprechende c_v berechnet.

§ 12. Daltonsches Gesetz. Wir haben uns in Band I mit dem Daltonschen Gesetz bekannt gemacht, soweit dieses sich auf Gemische von Gasen, welche chemisch aufeinander nicht einwirken, bezieht. In seiner Anwendung auf gesättigte Dämpfe lautet dieses Gesetz: Die Spannkraft p gesättigten Dampfes ist in einem Raume, welcher ein indifferentes, d. h. ein auf den Dampf chemisch nicht einwirkendes Gas enthält, dieselbe wie im luftleeren Raume. Der Unterschied besteht darin, dafs im luftleeren Raume die Dampfspannung p momentan erreicht wird; in einem Gas enthaltenden Raume dagegen wird dieselbe Dampfspannung erst nach geraumer Zeit erreicht. Dieses erklärt sich durch die Langsamkeit der Diffusion der Dämpfe im Raume, welcher ein Gas enthält (Bd. I).

Im Jahre 1803 stellte Dalton eine Reihe von Versuchen zwecks Bestätigung dieses Gesetzes an. Er liefs eine gewisse Menge Luft im geschlossenen Schenkel eines Syphonbarometers, welches ähnlich wie der Apparat von Ure (S. 712, Fig. 190) konstruiert war, und bestimmte die Spannkraft derselben; darauf brachte er in den Raum über dem Quecksilber eine gewisse Menge Flüssigkeit und bestimmte denjenigen Maximalwert der Spannkraft, den die Dämpfe der Flüssigkeit nach genügender Zeitdauer erreichten. Weitere Versuche stellte er mit dem in Fig. 211 abgebildeten Apparate an. Durch den Deckel eines grofsen Gefäfses geht die Röhre eines Syphonbarometers M, die mit einem Hahn versehene Röhre des Trichters B und die mit der Luftpumpe in Verbindung stehende Röhre C. Der ganze Apparat kann in warmes Wasser getaucht werden. Im Trichter B befindet sich die zu untersuchende Flüssigkeit. Nachdem ein Teil der Luft aus dem grofsen Gefäfse ausgepumpt war, öffnete Dalton auf kurze Zeit den Hahn B, wobei eine gewisse Menge Flüssigkeit auf den Boden dieses Gefäfses fiel. Der Dampfdruck wurde aus der Längenzunahme der Quecksilbersäule MA bestimmt. Dieselbe war gleich demjenigen Druck, welcher momentan eintrat, wenn die Luft im Gefäfse vorher nach Möglichkeit ausgepumpt war.

Die Versuche von Henry (1804) und von Gay-Lussac (1815) bestätigten das Daltonsche Gesetz. Der von Gay-Lussac benutzte Apparat wurde später von Magnus geändert, und zwar erhielt er die in Fig. 212 gegebene Form. Die breite, oben geschlossene, sehr sorgfältig kalibrierte Glasröhre T ist in eine Metallfassung eingelassen, welche an der Aufsenfläche mit einem Schraubengewinde versehen ist und in die

Platte eines kleinen Dreifufses eingeschraubt werden kann. Der untere Teil der Fassung ist mit einem Hahn *r* versehen und weist unter diesem einen erweiterten Teil auf, in den das Gläschen *g* fest eingefügt werden kann. Seitlich ist an *T* eine lange Röhre *S* angelötet. Die Röhre *T* wird zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt, darauf wird der Hahn *r* geschlossen und die Röhre in den Dreifufs eingeschraubt. Durch Nachfüllen von Quecksilber in *S* können die Quecksilbersäulen in *S* und *T* auf das gleiche Niveau gebracht werden. In diesem Falle befindet sich die Luft in *T* unter atmosphärischem Druck. Nach Ablesung des Teilstriches, bei dem sich das Quecksilberniveau in *T* befindet, wird in die Röhre unterhalb *r* das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte

Fig. 211.



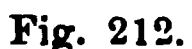


Fig. 212.



Gläschen *g* eingesetzt. Öffnet man dann auf kurze Zeit den Hahn *r*, so fallen einige Quecksilbertropfen aus *T* in das Gläschen *g*, und gleichzeitig steigen einige Tropfen der Flüssigkeit in der Röhre *T* bis zu dem Raume, welcher Luft enthält, empor, woselbst ein Teil derselben allmählich verdampft. Durch Zugiefsen von Quecksilber in *S* bringt man das Quecksilber in *T* auf das frühere Niveau; hierbei wird das Quecksilberniveau in *S* höher als in *T*; der Betrag dieser Differenz zeigt die Spannkraft der gesättigten Dämpfe in der Luft an.

Regnault hat die Grenzen der Genauigkeit des Daltonschen Gesetzes sehr eingehend untersucht. Er bediente sich des auf S. 716 beschriebenen und in Fig. 195 abgebildeten Apparates. Nachdem er die Spannkraft gesättigter Dämpfe im luftleeren Raume bestimmt hatte, wiederholte er dieselben Messungen, indem er in der Kugel verschiedene Mengen Luft oder verschiedene Mengen eines anderen Gases zurückliefs.

Aufserdem setzte er die Kugel *A* direkt mit dem Manometer in Verbindung, gofs in den offenen Schenkel desselben Quecksilber hinzu und brachte das Gas und den Dampf zusammen auf dasjenige Volumen, welches vor Einführung der Dämpfe das Gas allein besafs, d. h. als die kleine Röhre mit der Flüssigkeit (s. Fig. 196) noch heil war. Die Spannkraft der Dämpfe wurde also im wesentlichen auf dieselbe Weise wie im Magnusschen Apparate (Fig. 198) gemessen. Regnault fand, dafs die Spannkraft gesättigten Dampfes im Gase etwas geringer ist als im luftleeren Raume. Er nahm an, dafs sich diese Differenz durch den Einflufs der Hygroskopie der Röhrenwandung erklären lasse, an der sich ein Teil der Dämpfe kondensiert, bevor diese Dämpfe die maximale Spannkraft erreichen konnten. Die entstandene Flüssigkeit fliefst an den Wänden der Röhre herunter; aus ihr aber bilden sich kontinuierlich neue Dämpfe, welche langsam durch das Gas diffundieren. Regnault bestimmte auch die Menge der Dämpfe im Gase, indem er das Gemisch derselben durch Gefäfse hindurchliefs, in denen eine Absorption der Dämpfe erfolgte. Er fand, dafs einer gleichen Spannkraft des Dampfes im luftleeren Raume und im Gase auch eine gleiche Menge desselben entspricht.

Die von Regnault gegebene Erklärung stimmt mit den Beobachtungen von Herwig vollkommen überein, welcher ungesättigte Dämpfe (im luftleeren Raume) langsam komprimierte und eine Kondensation von Dämpfen an der Gefäfswandung vor Erreichung der maximalen Dampfspannung wahrnahm; bei weiterer Verringerung des Raumes dauerte die Zunahme der Dampfspannung noch ein wenig fort.

Spätere Versuche von Regnault mit Äthyläther, Schwefelkohlenstoff und Benzol zeigten, dafs die Spannkraft der Dämpfe im Gase in gewissen Fällen bedeutend geringer sein kann als im luftleeren Raume. So betrug diese Differenz für Ätherdämpfe bei 29,3° im luftleeren und in dem mit Luft erfüllten Raume 36,2 mm, was 5,8 Proz. des gesamten Druckes ausmacht; die Spannkraft trockener Luft betrug hierbei 707 mm.

Geringe Abweichungen vom Daltonschen Gesetze wurden auch von Krönig (1864), Troost und Hautefeuille (1876), Guglielmo und Musina (1887), Braun (1888) u. a. festgestellt. Letzterer fand, dafs der Druck eines Gemisches von Gas und Dampf gröfser sei als die Summe der Drucke des Gases und des im luftleeren Raume gesättigten Dampfes. Es ist anzunehmen, dafs die Abweichungen vom Daltonschen Gesetze bei nicht sehr hohen Drucken des Gases auf eine komplizierte Ursache zurückzuführen sind. Aufser dem unzweifelhaften Einflufs der Wandung, welche die Kondensation der Dämpfe bewirkt, tritt noch die Neigung der Dämpfe zur Übersättigung auf, welche von zahlreichen Forschern dargethan wurde, insbesondere von Wüllner und Grotrian, Ramsay und Young,

Krebs und R. Helmholtz, welche auf die Möglichkeit einer sehr beträchtlichen Übersättigung der Dämpfe im staubfreien Raume, wovon schon auf S. 746 die Rede war, hingewiesen haben.

Im Jahre 1890 erschien eine umfangreiche Untersuchung des Daltonschen Gesetzes und einiger mit demselben in Verbindung stehenden Erscheinungen von Fürst Galizyn. Er benutzte zwei Apparate. Der erste stellt eine lange, dünne U-förmige Röhre dar, deren Enden zugeschmolzen sind. Die Röhre enthielt Quecksilber und über demselben in dem einen Schenkel eine Flüssigkeitssäule, sowie die Dämpfe dieser Flüssigkeit allein, im anderen Schenkel aber aufser der Flüssigkeit und dem Dampf derselben noch eine bestimmte Menge Luft. Der ganze Apparat wurde bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt. Wenn das Daltonsche Gesetz richtig ist, so könnte die Differenz der Quecksilberniveaus in beiden Schenkeln der Röhre als Mafs der Spannkraft der Luft gelten, welche sich berechnen läfst, wenn die Menge der Luft und ihre Temperatur bekannt ist. Eine Differenz zwischen den berechneten und den beobachteten Drucken würde auf eine Abweichung vom Daltonschen Gesetz hindeuten. Es erwies sich, dafs in diesem Apparate die Spannkraft der Dämpfe im Gase stets kleiner ist als im luftleeren Raume. Diese Beobachtungen bestätigten somit die Resultate der Regnaultschen Versuche. Wenn die von Regnault gegebene Erklärung richtig ist, so ist es klar, dafs die scheinbare Abweichung vom Daltonschen Gesetze in der langen dünnen Röhre, in der die Diffusion der Dämpfe langsam vor sich geht, sehr scharf zu Tage treten mufs. Fürst Galizyn stellte daher weitere Untersuchungen mit einer Röhre an, welche in Fig. 213 abgebildet ist. Die Röhre aa ist 1 m lang, hat einen inneren Durchmesser von 4,6 mm; die Länge der Röhre bb beträgt 40 cm; sie läuft in den breiten Teil A aus, welcher 5 cm lang ist und einen inneren Durchmesser von 3,11 cm besitzt. Beide Schenkel sind zugeschmolzen; sie enthalten Quecksilber und über diesem die zu untersuchende Flüssigkeit. In dem oberen Teile der Röhre aa befinden sich nur Dämpfe, in A aber aufserdem noch Luft. In diesem Apparate mufs der Einflufs der Röhrenwandung sehr gering sein und kann die Diffusion der Dämpfe durch das Gas rasch vor sich gehen. Versuche mit Wasserdämpfen zeigten, dafs sie in Luft bis 100° dem Daltonschen Gesetze vollkommen folgen. Weitere Beobachtungen an Äther und Chloräthyl, welche bis 100° angestellt wurden, ergaben bei hohen Temperaturen eine wenn auch nicht sehr bedeutende Abweichung vom Daltonschen Gesetze.

Fig. 213.

Die Resultate der Beobachtungen mit Äther sind in folgender Tabelle gegeben; p_0 bedeutet die Spannkraft der Luft, p die Spannkraft der Ätherdämpfe im luftleeren Raume, Δ die Differenz zwischen

der Spannkraft p und der Spannkraft der Dämpfe in A; in der letzten Spalte ist der Betrag dieser Differenz in Prozenten der Spannkraft p, d. h. die Gröfse, welche die Abweichung des Dampfes vom Daltonschen Gesetze angiebt, gegeben:

t	p_0	p	Δ	$100\,\frac{\Delta}{p}$
63,63°	628 mm	1920 mm	2,6 mm	0,1 Proz.
77,97	647 „	2865 „	15,9 „	0,6 „
99,80	684 „	4930 „	69,7 „	1,4 „

Der Einflufs der Röhrenwandung konnte bei diesen Versuchen nicht von Bedeutung sein; die Abweichungen erklären sich aus einer besonderen „Verzögerung“ bei der Verdampfung.

Obwohl die Abweichungen vom Daltonschen Gesetze bei verhältnismäfsig nicht grofsen Spannungen des Gases wohl nicht bedeutend sind, so folgen die Dämpfe bei sehr hohen Drucken doch offenbar gar nicht dem Daltonschen Gesetze. Dieses geht aus den bemerkenswerten Beobachtungen von Schiller hervor, von denen auf S. 747 die Rede war. Wir sahen, dafs die Spannkraft des Dampfes bei starkem Gasdruck den normalen Wert bedeutend übersteigt.

§ 13. **Hygrometrie.** Die Hygrometrie beschäftigt sich, wie bekannt, mit der Bestimmung der Menge des in der Atmosphäre, z. B. in einem Kubikmeter Luft, zu gegebener Zeit und an einem gegebenen Orte befindlichen Wasserdampfes. Man unterscheidet gewöhnlich die absolute und die relative Feuchtigkeit. Die absolute Feuchtigkeit wird durch die Grammanzahl f des in einem Kubikmeter Luft enthaltenen Wasserdampfes bestimmt; sie ist offenbar gleich der Dichte der Dämpfe, bezogen auf Wasser, multipliziert mit 1 Million. Unter der relativen Feuchtigkeit ω versteht man das Verhältnis der Grammanzahl f zu derjenigen Grammanzahl F des Dampfes, welche zur Sättigung von 1 cbm Luft bei gegebener Temperatur t erforderlich ist; diese Verhältniszahl wird gewöhnlich mit 100 multipliziert, so dafs die relative Feuchtigkeit

$$\omega = 100\,\frac{f}{F} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (35, a)$$

anzeigt, wieviel Prozente von der bei gegebener Temperatur t gröfstmöglichen Dampfmenge die vorhandene Dampfmenge ausmacht. Es sei p die Spannkraft der Dämpfe und P die bei t^0 gröfstmögliche Spannkraft bei der Sättigung; in diesem Falle kann man setzen

$$\omega = 100 \frac{p}{P} \cdot \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (35,b)$$

wenn man annimmt, dafs der Dampf bis zur Sättigung bei nicht sehr hohen Temperaturen dem Mariotteschen Gesetze folgt, was auch annähernd richtig ist. Die Beziehung zwischen f und p wird durch die Formel

$$f = 1293 \frac{0,622\,p}{760\,(1 + \alpha t)} \text{ gr} = \frac{1,0582}{1 + \alpha t}\, p \text{ gr} \quad . \quad . \quad (36)$$

ausgedrückt, wo die Zahl 1293 das Gewicht eines Kubikmeters trockener Luft in Grammen bei 0° und 760 mm Druck ist; die Zahl 0,622 ist die Dichte des Wasserdampfes, bezogen auf Luft, p ist in Millimetern der Quecksilbersäule ausgedrückt; α ist der Ausdehnungskoeffizient der Gase. Formel (36) zeigt, dafs die Zahlen f und p (oder F und P) sich zufällig wenig voneinander unterscheiden; bei verschiedenen t haben wir z. B. für gesättigten Dampf:

t^0 =	— 20°	— 10°	0°	10°	15°	20°	25°	30°
P mm =	0,927	2,09	4,60	9,16	12,70	17,39	23,55	31,55
F gr =	1,2	2,5	4,8	9,3	12,6	17,0	22,7	30,1.

Bei etwa 14° haben wir $P = F$. Jamin schlug im Jahre 1884 vor, die Feuchtigkeit durch das Verhältnis des Gewichts des Dampfes zu dem Gewicht trockener Luft zu bestimmen; in diesem Falle wäre

$$\omega = 0,622 \frac{p}{H - p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36,a)$$

wo H der barometrische Druck ist. Dieser Vorschlag fand indes keinen Anklang.

Im folgenden werden wir annehmen, dafs wir Tabellen besitzen, welche die Spannkraft F und das Gewicht P für verschiedene Temperaturen t angeben. Wir müssen hier hervorheben, dafs die Hygrometrie, die sich mit einem der wichtigsten meteorologischen Elemente, welches auch bei vielen physikalischen Untersuchungen von grofser Bedeutung ist, befafst, bisher weder in praktischer, noch in theoretischer Beziehung den erwünschten Grad der Vervollkommnung erreicht hat. Mit Ausnahme der sehr komplizierten sogenannten chemischen Bestimmungsmethode der Feuchtigkeit erweisen sich alle übrigen gegenwärtig benutzten Bestimmungsmethoden der Luftfeuchtigkeit als recht ungenaue. Der Grund hierzu liegt teils in der Unvollkommenheit der Instrumente, teils in der ungenügenden Begründung der Formeln, welche zur Berechnung der Feuchtigkeit nach den aus den Beobachtungen gewonnenen Daten dienen.

Es giebt im ganzen vier Bestimmungsmethoden der Feuchtigkeit (f und ω), und zwar die chemische Methode, die Methode der Tau-

punktbestimmung, die Methode des Haarhygrometers und die psychrometrische Methode, welche wir im folgenden besprechen wollen. Die Instrumente, mit denen die Messungen nach den drei ersten Methoden angestellt werden, heifsen Hygrometer oder Hygroskope, die Instrumente für die vierte Methode Psychrometer.

I. Chemische Methode. Diese Methode allein liefert genaue Resultate; sie beruht auf folgendem: man läfst mit Hülfe eines Aspirators ein gewisses Volumen V äufserer Luft langsam durch eine Röhre strömen, welche eine die Wasserdämpfe absorbierende Substanz enthält, z. B. Chlorcalcium, Phosphorsäureanhydrid oder mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein. Die Gewichtszunahme der Röhre, welche durch Wägen vor und nach dem Versuche bestimmt wird, ergiebt das Gewicht φ der im Raume V befindlichen Dämpfe. Offenbar ist $f = \varphi : V$. Auf die Besprechung der Konstruktion der gegenwärtig gebräuchlichen Doppelaspiratoren, welche ein beliebig langes Durchsaugen der Luft durch eine Röhre ermöglichen, gehen wir nicht ein. Wir wollen nun zeigen, wie das Volumen V der äufseren Luft berechnet wird, welche durch die Röhre geströmt ist und die Temperatur t und die der Dampfspannung p entsprechende absolute Feuchtigkeit f besafs; den atmosphärischen Druck bezeichnen wir mit H. Es sei v_0 der Rauminhalt des Aspirators bei 0°, k der Ausdehnungskoeffizient der Wände; wir nehmen an, der Aspirator sei n mal mit Luft gefüllt worden; die Temperatur der Luft bezeichnen wir mit t'. In diesem Falle nahm die durch die Röhre geströmte Luft im Aspirator das Volumen $v = n v_0 (1 + kt')$ ein, welches wir als bekannt ansehen werden. Diese Luft befindet sich bei der Temperatur t'; sie hat sich im Aspirator mit Dämpfen gesättigt, deren maximale Spannkraft bei der Temperatur t' wir mit P' bezeichnen. Die Spannkraft reiner Luft (ohne Dämpfe) aufserhalb des Aspirators ist gleich $H - p$, innerhalb des Aspirators gleich $H - P'$. Wir haben offenbar

$$\frac{V(H-p)}{1+\alpha t} = \frac{v(H-P')}{1+\alpha t'},$$

wonach

$$V = v\,\frac{H-P'}{H-p}\cdot\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t'} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (37)$$

Setzt man in die Gleichung $f = \varphi : V$ die Formeln (36) und (37) ein, so erhält man

$$\frac{1{,}0582}{1+\alpha t}\,p = \frac{\varphi}{v}\cdot\frac{H-p}{H-P'}\cdot\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}$$

oder

$$1{,}0582\,p = \frac{\varphi(H-p)(1+\alpha t')}{v(H-P')} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (38)$$

Hieraus erhält man p; die Temperatur t der äufseren Luft braucht nicht bekannt zu sein. Die chemische Methode, welche Brunner (1841) zum ersten Male benutzte, liefert sehr genaue Resultate; sie ist aber kompliziert und für regelmäfsige Beobachtungen wenig geeignet. Rüdorff, Neesen und in neuerer Zeit R. Weber (1898) haben chemische Absorptionshygrometer konstruiert.

II. Methode der Taupunktbestimmung. Wenn man atmosphärische Luft von der Temperatur t abkühlt, so wird sie bei einer gewissen Temperatur t' mit Wasserdampf gesättigt. Diese Temperatur t' nennt man den Taupunkt, da eine weitere Abkühlung der Luft die Ausscheidung von Tau auf den benachbarten Körpern nach sich zieht. Wenn F und F' die maximalen Dampfmengen sind, welche den Zuständen der Sättigung bei den Temperaturen t und t' entsprechen, so ist die relative Feuchtigkeit ω gleich

$$\omega = \frac{F'}{F} 100 \quad \ldots \ldots \quad (39)$$

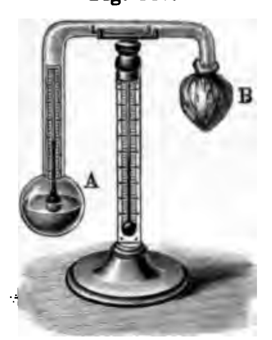
Cantor untersuchte theoretisch die allgemeine Frage bezüglich der Kondensation der Dämpfe bei ihrer Abkühlung, indem er die Prinzipien der Thermodynamik anwandte. Er fand, dafs der Sättigungspunkt und der aus Beobachtungen ermittelte Taupunkt nur dann zusammenfallen, wenn die bei der Kondensation der Dämpfe entstehende Flüssigkeit die Oberfläche eines Körpers A benetzt, auf der sich Tau bilden mufs. Wenn die Flüssigkeit den Körper A nicht benetzt, so ergiebt sich ein Taupunkt, welcher niedriger ist als der Sättigungspunkt (t'), der bei hygrometrischen Untersuchungen gesucht wird. So erhielt man beim Niederschlage von Wasserdampf auf einer Naphtafläche den Taupunkt bei 18°, während der Sättigungspunkt t' 21,2° betrug. Cantor zeigte, dafs hieraus der Radius r der Wirkungssphäre der Moleküle (Bd. I) berechnet werden kann, und fand für Wasser $r = 6{,}5 \,.\, 10^{-5}$ mm. Aus der Cantorschen Theorie geht hervor, dafs die Oberfläche des Körpers (Glas oder Metall), auf dem die Taubildung beobachtet wird, sehr sorgfältig gereinigt sein mufs.

Die Methode der Taupunktbeobachtung wurde (1771) zum ersten Male von Charles Le Roy in Vorschlag gebracht; er kühlte Wasser in einem Glase ab, indem er Eisstückchen hineinthat, bis sich auf der Aufsenwand des Glases Tau bildete. Eine vervollkommnete Form dieses einfachen Apparates bildet das Hygrometer von Dines.

Das Daniellsche Hygrometer (Fig. 214) wurde im Jahre 1827 konstruiert. Zwei hohle Glaskugeln A und B sind durch eine Röhre verbunden, die Kugel B ist in Batist eingehüllt, in A befindet sich die Thermometerkugel. Der Apparat, aus dem die Luft ausgepumpt ist, enthält Äther, welcher zuerst ganz nach A eingefüllt wird. Auf den Batist wird Äther geträufelt, welcher verdampft und die Kugel B ab-

kühlt; in B kondensieren sich dann die Ätherdämpfe, und der Dampfdruck in B wird geringer als in A. Die Dämpfe gehen aus A kontinuierlich nach B hinüber, demzufolge der Äther in A verdampft und sich langsam abkühlt. Man beobachtet den Niederschlag von Tau auf der äufseren Oberfläche der Kugel A, welche zuweilen auf einer ringförmigen Fläche vergoldet wird. Als Sättigungspunkt t' wird die Temperatur des in A befindlichen Thermometers angenommen. Hierin liegt aber eine grofse Fehlerquelle, da die Temperatur innerhalb des Äthers, welcher nicht umgerührt wird, sich wesentlich von der Temperatur der äufseren, die Kugel A umgebenden Luftschicht unterscheiden mufs.

Fig. 214.



Die besten Resultate ergiebt das in Fig. 215 abgebildete Hygrometer von Regnault. Es besteht aus zwei Glasröhren a und b, welche oben durch Pfropfen verschlossen sind. An den unteren offenen Enden sind dünnwandige, unterhalb geschlossene Röhren aus poliertem Silber befestigt. Die Röhre b ist leer und enthält nur das Thermometer t.

Fig. 215.

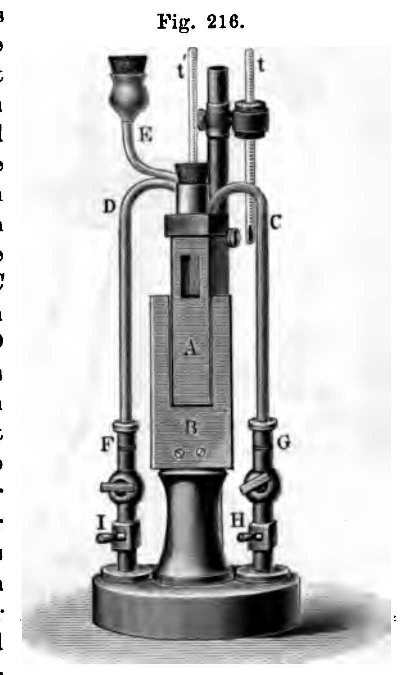


In a befindet sich Äther, dessen Temperatur mittels des Thermometers c bestimmt wird. Die an beiden Enden offene Röhre g endigt unten am Boden des Metallgefäfses. Der Raum über dem Äther ist mittels der Röhre rs mit einem Aspirator in Verbindung, durch dessen Wirkung ein kontinuierlicher Luftstrom durch g gesaugt wird; die Luft steigt in Form von Bläschen durch den Äther auf und gelangt durch rs in den Aspirator. Der Äther wird ununterbrochen umgerührt und ver-

dampft; infolgedessen sinkt die Temperatur in a ganz allmählich. Die Taubildung auf der Oberfläche des Metallgefäfses und die Temperatur wird aus einiger Entfernung mittels eines Fernrohres abgelesen. Das Thermometer t dient nur zur Bestimmung der Lufttemperatur. Durch das Fernrohr sind beide Metallgefäfse zugleich sichtbar, wodurch die Bestimmung des Moments der Taubildung auf dem einen derselben erleichtert wird. Dieses Hygrometer ist durch Alluard und Crova weiter vervollkommnet worden.

Das Alluardsche Hygrometer ist in Fig. 216 abgebildet. Es besteht aus einem viereckigen Gefäfs, welches Äther enthält; die Temperatur des Äthers wird mittels des Thermometers t' gemessen. Die vordere Seite A des Gefäfses ist vergoldet und poliert; sie ist von einer ebenfalls vergoldeten und polierten Platte B umgeben, welche von A durch einen schmalen Zwischenraum getrennt ist. Durch den Deckel des Gefäfses gehen die Röhren C, D und E; die Röhre C endigt im Inneren des Gefäfses in der Nähe des Bodens; die Röhre D endigt dicht unter dem Deckel des Gefäfses; E dient zum Einführen des Äthers. Das Ende H bleibt offen; das Ende J wird durch eine Kautschukröhre mit dem Aspirator verbunden. Die Hähne dienen zur Regulierung der Geschwindigkeit des Luftstromes. Der Tau schlägt sich auf A nieder, nicht aber auf der Platte B, welche, da sie glänzend bleibt, dem Beobachter die Wahrnehmung der Taubildung auf A erleichtert. Das Schleuderthermometer t dient zur Bestimmung der Temperatur der Luft.

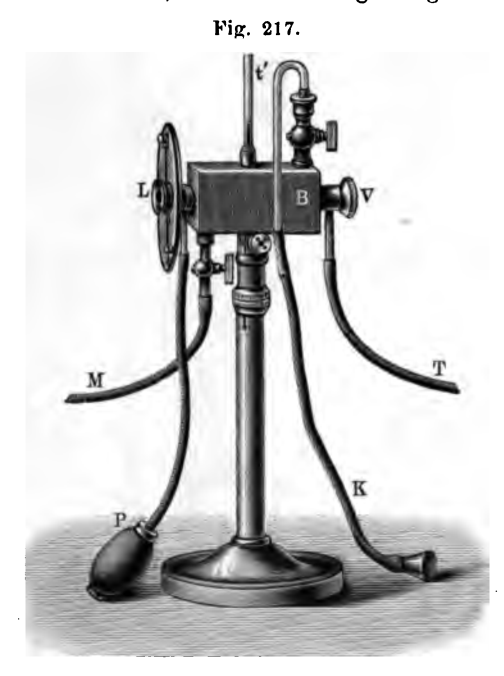
Fig. 216.



Das Crovasche Hygrometer (Fig. 217) besteht aus einer dünnwandigen Kupferröhre $L\,V$, welche vernickelt und innerhalb sorgfältig poliert ist. Das Ende V, welches dem Licht zugekehrt wird, ist mit einer Platte aus mattem Glase verschlossen; am Ende L ist eine Linse von grofser Brennweite angebracht, durch welche die Platte V und das ringförmige Bild dieser Platte an der Innenfläche der Röhre gut sichtbar sind. Durch die Röhre $L\,V$ läfst man langsam die Luft hindurchgehen, deren Feuchtigkeit ω bestimmt werden soll. Hierzu dient die Röhre T, welche in die äufsere Luft oder in denjenigen Raum führt, für den ω

bestimmt werden soll, und der zum Saugen dienende Kautschukball *P*: auf diese Weise kann bei der Feuchtigkeitsbestimmung der äufseren Luft der Beobachter sowie der Apparat im geschlossenen Raume bleiben. Die Röhre *LV* befindet sich im Gefäfse *B*, welches Schwefelwasserstoff oder Äther enthält; in diese Flüssigkeit wird Luft mittels der Röhre *K* hineingeblasen; die Luft entweicht durch die Röhre *M*; letztere kann auch mit einem Aspirator verbunden werden. Hierbei kühlt sich die Flüssigkeit und folglich auch die Luft in *LV* ab; durch die Lupe *L* beobachtet man die Taubildung an derjenigen Stelle der Innenfläche der Röhre *LV*, an der das ringförmige Bild der Platte *V* sichtbar ist. Das Thermometer *t'* giebt die Temperatur an, bei der sich der Tau bildet.

Fig. 217.



Nippold hat ein Hygrometer konstruiert, in welchem der Tau sich auf der glänzenden Oberfläche von Quecksilber niederschlägt.

R. v. Helmholtz und Sprung (1888) haben ein Hygrometer konstruiert, welches auf der Beobachtung des Nebels beruht, welcher bei plötzlicher (adiabatischer) Ausdehnung in der zu untersuchenden Luft entsteht. Einen auf demselben Prinzip beruhenden Apparat konstruierte Cozza (1900). Die Luft wird in einem Glascylinder zuerst zusammengedrückt und dann durch Öffnen eines Hahnes plötzlich ausgedehnt. Es mufs der kleinste anfängliche Druck bestimmt werden, bei welchem die Ausdehnung noch von Nebelbildung begleitet ist.

III. Hygrometer von Hesehus und Salvioni. Die genannten Forscher haben gleichzeitig (1901) Hygrometer konstruiert, in welchen durch ein Manometer die Vergröfserung des Druckes gemessen wird, welche in einem begrenzten Volumen der zu untersuchenden Luft entsteht, wenn in diesem Volumen bis zur Sättigung Wasser verdampft. Eine Messung mit dem Hygrometer von Hesehus erfordert nur drei bis vier Minuten, während mit dem von Salvioni eine viel längere Zeit notwendig ist.

IV. Haarhygrometer. Es giebt verschiedene Hygroskope und Hygrometer, welche auf der Änderung der Form oder der Dimensionen einiger hygroskopischer, organischer Körper aus dem Tier- und Pflanzenreiche, in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit ω, beruhen.

Sanctorius (gest. 1636) war offenbar der erste, der diese Eigenschaft benutzte, insofern er aus der Länge einer gespannten Hanfschnur auf die Feuchtigkeit der Luft schlofs. Am bekanntesten ist das Haarhygrometer von Saussure, welches in einer seiner Formen in Fig. 218 dargestellt ist. Ein vollkommen entfettetes Menschenhaar ist mit dem einen Ende in *d* befestigt; es läuft um das kleine Rad *o* und wird durch das Gewicht *p* gespannt. Ein am Rade *o* befestigter Zeiger bewegt sich längs der Skala, wenn sich die Länge des Haares ändert. Saussure bestimmte die Fixpunkte 0 und 100, indem er den Apparat zunächst in vollkommen trockene Luft und darauf in Luft brachte, die von Wasserdampf gesättigt war. Den Zwischenraum zwischen den Punkten 0 und 100 teilte er in 100 gleiche Teile. Die Untersuchungen von Dulong, Gay-Lussac, Melloni und insbesondere von Regnault zeigten aber, dafs diese Skala nicht die relative Feuchtigkeit ω für die zwischen 0 und 100 liegenden Werte angiebt, und dafs eine korrekte Skala für jedes einzelne Hygrometer speziell empirisch hergestellt werden mufs. Aus nachstehendem Beispiel, welches sich auf ein bestimmtes Exemplar bezieht, ist zu ersehen, wie grofs der Unterschied zwischen der wahren Skala und der Saussureschen Skala ist:

Fig. 218.



Wahre Skala											
0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
Saussuresche Skala											
0	19,6	34,6	47,1	57,7	66,8	75,0	82,2	88,6	94,6	97,4	100.

Regnault zeigte, dafs diese Zahlen bei verschiedenen Exemplaren von Hygrometern verschieden sind. Monnier hat ein Haarhygrometer konstruiert, welches der Form nach einem Aneroidbarometer ähnelt; Richard konstruierte einen Haarhygrographen.

V. Psychrometer. Dieses Instrument besteht aus zwei Thermometern, einem trockenen und einem feuchten; das Reservoir des letzteren ist glatt mit Batist bezogen, welchem aus einem etwas höher befindlichen Gefäfse *A* (Fig. 219) langsam Wasser zugeführt wird; neuerdings wird das offene Gefäfs mit Wasser öfters niedriger als das Reservoir (und zwar seitwärts) aufgestellt, wobei das Ende des Batistes in das Wasser eintaucht, welches an dem Batist zum Reservoir aufsteigt.

Infolge der Verdunstung des Wassers kühlt sich das Thermometer ab und zeigt eine gewisse Temperatur t', welche niedriger ist als die vom trockenen Thermometer angegebene Temperatur der Luft. Nach den beobachteten Temperaturen t und t' läfst sich die Spannkraft p des in der Atmosphäre befindlichen Wasserdampfes bestimmen. Die Idee des Psychrometers stammt von J. Leslie (1810); in England wird die Einführung dieses Apparates Mason zugeschrieben; der Apparat ist von Gay-Lussac (1822) und Regnault (1845) untersucht worden; August (1825), nach dem das Psychrometer jetzt gewöhnlich benannt wird, gab demselben die in Fig. 219 abgebildete Form; er stellte auch eine Formel auf, die wir weiter unten entwickeln werden; die nämliche Formel gab auch Apjohn. Maxwell gab eine vollständigere Theorie des Psychrometers; neue Untersuchungen des Psychrometers sind von Sworykin angestellt worden. Wir gehen nun zu der Entwicklung der Formel über, welche p nach den beobachteten t und t' ergiebt.

Fig. 219.



Es sei S die Oberfläche des feuchten Thermometers, v die Verdampfungsgeschwindigkeit, welche durch die in einer Zeiteinheit von der Oberfläche des Thermometers verdampfende Wassermenge gemessen wird. Die Abkühlung des feuchten Thermometers hört auf, d. h. es tritt bei ihm das thermische Gleichgewicht ein, sobald es in einer Zeiteinheit von den umgebenden Gegenständen ebensoviel Wärme empfängt, als es infolge von Verdampfung des Wassers an seiner Oberfläche verliert. Wir nehmen an, dafs das erste Quantum proportional ist der Oberfläche S und der Differenz der Temperaturen $t - t'$ des umgebenden Mediums und des Thermometers selbst (Newtonsches Gesetz, S. 308). Das zweite Quantum ist der Verdampfungsgeschwindigkeit v proportional. Wir haben somit folgende Gleichung

$$A S(t - t') = B v \quad \ldots \ldots \quad (40, a)$$

wo A und B konstante Zahlen sind. Für die Geschwindigkeit v hatten wir auf S. 633 die Daltonsche Formel (1, a)

$$v = \frac{C S}{H}(P' - p) \quad \ldots \ldots \quad (40, b)$$

wo C ein konstanter Faktor, H der atmosphärische Druck, P' der Druck des gesättigten Dampfes der bei der Temperatur t' verdampfenden Flüssigkeit, p die Spannkraft der in der Luft thatsächlich befindlichen Dämpfe ist. Setzt man v ein, so erhält man

$$A S(t - t') = \frac{B C S}{H} (P' - p).$$

Schafft man S fort und bezeichnet $A:BC$ mit a, so ergiebt sich

$$p = P' - aH(t - t') \quad \ldots\ldots \quad (41)$$

oder wenn man H als konstant annimmt und $aH = b$ setzt

$$p = P' - b(t - t') \quad \ldots\ldots\ldots \quad (42)$$

Die Formeln (41) und (42), welche beständig benutzt werden, sind, wie aus dieser Ableitung ersichtlich ist, durchaus nicht exakt, denn sowohl das Newtonsche wie auch das Daltonsche Gesetz sind nur angenähert richtig. Es erweist sich, dafs der Koeffizient a von dem Medium, in dem sich das Hygrometer befindet, und von der Windgeschwindigkeit abhängig ist. Für das Schleuderpsychrometer, welches rasch in freier Luft geschwungen wird, kann man $a = 0{,}000\,69$ annehmen, während für ein unbewegliches Psychrometer die Gröfse a nach Regnault zwischen 0,000 74 in freier Luft und 0,001 28 in einem kleinen Zimmer schwankt. Für ein mit einem Ventilator versehenes Psychrometer fand Angot $a = 0{,}000\,78$. Gewöhnlich wird $a = 0{,}0008$ angenommen, wenn $t' > 0^0$, und $a = 0{,}000\,69$, wenn $t' < 0$ ist. Der Bequemlichkeit wegen benutzt man fertige Tabellen, welche die Werte von p, ω oder f geben, wenn t und die Differenz $t - t'$ bekannt sind, wobei H gleich 755 mm angenommen ist. Weicht H von dieser Zahl bedeutend ab, so ist an die in den Tabellen enthaltenen Zahlen eine Korrektion anzubringen. Vielfach verbreitet ist gegenwärtig das Aspirationspsychrometer von Assmann, welches z. B. von Svensson einer experimentellen Prüfung unterworfen wurde. Ein absolutes Psychrometer mit drei Thermometern hat Guglielmo (1901) konstruiert.

Die Daltonsche Formel (40, b) ist besonders von Weilenmann, Stefan, Schierbeck, Stelling, Ule u. a. untersucht und durch andere, verwickeltere Ausdrücke ersetzt worden. Weilenmann war der erste, welcher den Einflufs der Windgeschwindigkeit auf die Verdunstung studiert hat.

Litteratur.

Zu § 2.

Kahlbaum: Chem. Ber. **16**, 2476, 1883; **18**, 2085, 3146, 1885; **19**, 943, 3098, 1886; Arch. Sc. phys. (3) **24**, 351, 1890.

Ramsay and Young: Chem. Ber. **18**, 2855, 1885; **19**, 2107, 1886.

Zu § 3.

Ziegler: De digestore Papini, p. 48. Basel 1759.
Bétancout: Journ. de l'école polytechnique **2**, 1790; Mémoire sur la force expansive de la vapeur. Paris 1792.
Watt: Mechanical Philosophy of Robison **2**, 29, 1814 (Ausgabe von Brewster).
Southern: Mechanical Philosophy of Robison **2**, 170, 1814.
Kaemtz: Meteorologie **1**, 290.
G. G. Schmidt: Naturlehre **1**, 296, 1801—1803; Grens Journal **4**, 151.
Ure: Phil. Trans. 1818.
Arzberger: Jahresber. d. Polytechn. Inst. zu Wien **1**, 1819.
Christian: Mécanique industrielle **2**, 225.
Dalton: Mem. Manchester Phil. Soc. **15**, 409; Gilb. Ann. **15**, 1, 1803.
Gay-Lussac: s. Biot, „Traité de Physique" **1**, 287.
Dulong et Arago: Mém. de l'Acad. **10**, 1830; Ann. chim. et phys. (2) **43**, 74, 1830; Pogg. Ann. **17**, 533, 1829; **18**, 437, 1830.
Despretz: Ann. chim. et phys. (2) **16**, 1821; **21**, 1822.
Plücker: Pogg. Ann. **92**, 193, 1854.
(1830): s. Encycl. Brit. **20**, 588 (Steam); s. desgl. Regnault, Rél. des Expér. **1**, 467.

Zu § 4.

Regnault: Mém. de l'Inst. **21**, 465, 1847; Rél. des Expér. 1 u. 2; Pogg. Ann., Ergbd., **2**, 119, 1848; Ann. chim. et phys. (3) **11**, 273, 1844; **15**, 179, 1845.
Magnus: Pogg. Ann. **61**, 225, 1844; Ann. chim. et phys. (3) **12**, 69, 1844.
Broch: Trav. et Mém. du Bur. internat. d. P. et Mes. I A **33**, 1881.
Zeuner: Technische Thermodynamik **2**, 1890.

Zu § 5.

Cailletet et Colardeau (Wasser): Journ. de phys. (2) **10**, 333, 1891.
Battelli (Wasser): Mem. dell'Accad. di Torino (2) **41**, 33, 1891; **43**, 1, 1892.
Ramsay and Young (Wasser): Phil. Trans. **183** A, 107, 1892.
Ramsay and Young (verschiedene Flüssigkeiten): Phil. Trans. **175** I, 37, 1884; **175** II, 461, 1884; **177** I, 123, 1886; **178** A, 57, 1887; Phil. Mag. (5) **20**, 515, 1885; Journ. chem. Soc. **49**, 37, 453, 790, 1886.
Naccari e Pagliani: Nuovo Cim. (3) **10**, 49, 1881; Atti di Torino **16**, 407, 1880.
Städel: Chem. Ber. **15**, 2559, 1882; Beibl. **7**, 184, 1883.
Schumann: W. A. **12**, 40, 1881.
Young: Journ. Chem. Soc. **55**, 483, 1889.
Richardson: Journ. Chem. Soc. **49**, 761, 1886; Diss. Freiburg 1886.
G. C. Schmidt: Zeitschr. f. phys. Chemie **7**, 434, 1891; **8**, 628, 1891.
Ferche: W. A. **44**, 265, 1891.
G. Kahlbaum: Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 14, 1894; **26**, 577, 1898; Siedetemperatur und Druck u. s. w. Leipzig 1885; Studien über Dampfspannkraftmessungen. Basel 1893—1899.
Barus: Phil. Mag. (5) **29**, 141, 1890.
Sajontschewski: s. Beibl. **3**, 741, 1879.
Nadeshdin: Journ. d. phys.-chem. Ges. (russ.) **14**, 157, 536, 1882; **15**, 25, 1883.

Spannkraft der Quecksilberdämpfe.

Avogadro: Pogg. Ann. **27**, 60, 1833.
Benedix: Pogg. Ann. **92**, 632, 1854.
Regnault: Rél. des Expér. **2**, 506, 1862; Pogg. Ann. **111**, 402, 1860.
Hagen: W. A. **16**, 610, 1882.
Ramsay and Young: Journ. Chem. Soc. **49**, 37, 1886.
H. Hertz: W. A. **17**, 193, 1882.
Mac-Leod: Rep. Brit. Ass. 1883.
Young: Trans. Chem. Soc. **59**, 629, 1891.
Van der Plaats: Rec. trav. chim. **5**, 49, 1886.
Pfaundler: W. A. **63**, 36, 1897.
Cailletet, Colardeau et Rivière: Compt. rend. **130**, 1585, 1900.
Müller-Erzbach: Wien. Ber. **110**, 519, 1901; Verh. d. phys. Ges. **2**, 127, 1900.
Morley: Phil. Mag. (6) **7**, 662, 1904; Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 95, 1904.
Van der Plaats: Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas **5**, 149, 1886.

Kondensierte Gase.

Wroblewski: W. A. **25**, 371, 1885 (Sauerstoff, Stickstoff, CO, CO_2).
Olszewski: Compt. rend. **100**, 351, 1885 (Sauerstoff); p. 942 (NO); p. 940 (CH_4); W. A. **31**, 74, 1887 (Stickstoff); Bull. Acad. Cracov. 1890, p. 57 (SH_2); Phil. Mag. (5) **39**, 195, 1895 (C_2H_4).
Estreicher: Phil. Mag. (5) **40**, 459, 1893 (Sauerstoff).
Knietsch: Lieb. Ann. **259**, 100, 1890 (Chlor).
Ramsay and Young: Journ. Chem. Soc. **49**, 453, 1886 (Brom, Jod).
Faraday: Phil. Trans. 1845, p. 155 (NH_3, HCl, N_2O, SH_2, SO_2, CO_2).
Regnault: Rél. des expér. **2**, 596 (NH_3); p. 626, 646 (N_2O); p. 61 (SH_2); p. 581 (SO_2); p. 618 (CO_2).
Blümcke: W. A. **34**, 19, 1888 (HCl, SO_2).
Ansdell: Chem. News **41**, 75, 1881 (HCl).
Cailletet: Arch. Sc. phys. **66**, 16, 1878 (N_2O, CO_2); Compt. rend. **94**, 1824, 1880 (C_2H_4).
Janssen: Diss. Leyden 1877 (N_2O).
Andrews: Proc. R. Soc. **24**, 455, 1876 (CO_2).
Amagat: Compt. rend. **114**, 1093, 1322, 1892 (CO_2); Ann. chim. et phys. (6) **29**, 70, 1893 (C_2H_4).
Chappuis et Rivière: Compt. rend. **104**, 1504, 1887 (CN_2).
Travers und Jaquerod: Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 416, 435, 1903.
Baly: Phil. Mag. (5) **49**, 517, 1900.
Fischer und Alt: D. A. **9**, 1176, 1902; Münch. Ber. 1902, S. 113, 209.
Du Bois und Wills: Verh. d. phys. Ges. **1**, 168, 1899.
Kuenen and Robson: Phil. Mag. (6) **3**, 149, 1902.

Zu § 6.

Dalton: s. zu § 3.
Ure: s. zu § 3.
Regnault: Compt. rend. **50**, 1860; Pogg. Ann. **111**, 402, 1860.
G. C. Schmidt: Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 434, 1891; **8**, 645, 1891.
Landolt: Lieb. Ann., Suppl.-Bd., **6**, 1868.
Dühring: Rationelle Grundgesetze, S. 20. Leipzig 1878; W. A. **52**, 556, 1894.
Ramsay and Young: Phil. Mag. (5) **21**, 33, 1886; **22**, 37, 1886.
Richardson: Journ. Chem. Soc. **49**, 761, 1886.

Everett: Proc. Phys. Soc. **18**, 449, 1903; Phil. Mag. (6) **4**, 335, 1902.
Moss: Phys. Rev. **16**, 356, 1903.
Gnusin: Arbeiten der phys. Abteil. der Naturf.-Ges. in Moskau **10**, Heft I, 1899.
Young: Natural philosophy **2**, 400, 1807.
Egen: Pogg. Ann. **27**, 9, 1833.
Tredgold: Traité des machines à vapeur **101**, 1828.
Coriolis: Du calcul de l'effet des machines, p. 58, 1829.
Dulong et Arago: Mém. de l'Inst. **10**, 230, 1830; Ann. chim. et phys. (2) **43**, 74, 1830.
Roche: Mém. de l'Inst. **10**, 227, 1830.
August: Pogg. Ann. **13**, 122, 1828; **18**, 468, 1830; **27**, 25, 1833.
Clapeyron: Journ. de l'écol. polytechn. **14**, 153, 1834.
Wrede: Pogg. Ann. **53**, 225, 1841.
Holtzmann: Pogg. Ann., Ergbd., **2**, 183, 1847.
Magnus: Pogg. Ann. **61**, 225, 1844; Ann. chim. et phys. (3) **12**, 69, 1844.
Brown: Proc. R. Soc. **26**, 838, 1877.
Sajontschewski: s. Beibl. **3**, 741, 1879.
Biot: Connaissance des Temps 1844.
Moritz: Bull. Ac. de St. Pétersb. **13**, 43, 1869.
Battelli: Ann. chim. et phys. (7) **3**, 409, 1894; **5**, 256, 1895; **9**, 409, 1896.
Bertrand: Thermodynamique, p. 157. Paris 1887.
Herrmann: Kompendium d. mechan. Wärmetheorie, S. 133. Berlin 1879.
Dupré: Théorie mécanique de la chaleur, p. 96. Paris 1869.
Hertz: W. A. **17**, 177, 1882.
Rankine: Phil. Mag. (4) **31**, 200, 1866.
Kirchhoff: Pogg. Ann. **104**, 612, 1858; Ges. Abhandl. S. 442; Vorlesungen über Wärme, S. 95.
Juliusburger: D. A. **3**, 618, 1900.
Grätz: Zeitschr. f. Mathem. u. Physik **49**, 289, 1903.
Woringer: Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 259, 1900.
Dühring: Neue Grundsätze zur ration. Physik und Chemie. Erste Folge 1870, S. 70. Zweite Folge 1886, S. 115.
Winkelmann: W. A. **9**, 214, 1880.
Gibbs: Thermodynamische Studien, S. 181.
J. J. Thomson: Anwendungen der Dynamik (Übersetzung), S. 190.
Bertrand (Formel von Dupré): Thermodynamique, p. 91.
Krajewitsch: Theoretische Untersuchung der Spannkraft der Dämpfe. St. Petersburg 1891.
Guldberg: Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingenieure **12**, 676, 1868.
Prony: Journ. de l'écol. polytechn. 1847, No. 2, p. 1.
Kessler: Jahresber. d. Gewerbeschule zu Bochum 1880.
Broch: Mém. du Bur. intern. des P. et Mes. I A, p. 17, 1881.
Antoine: Compt. rend. **107**, 681, 778, 836, 1888; **110**, 632, 1890; **112**, 284, 1891; **113**, 328, 1892; **116**, 170, 1893; Ann. chim. et phys. (6) **22**, 281, 1891.
Bogajevski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 87, 1897.
Jarolinek: Wiener Monatshefte **4**, 193, 1883; Beibl. **7**, 587, 1883.
Dupernay: Ann. chim. et phys. **23**, 71, 1871.
De Heen: Bull. Ac. Belge (3) **11**, 165, 1886.
Gerber: Nova acta Leop. Carol. Ac. **52**, No. 3, p. 103, 1888; Beibl. **12**, 455, 1888.
Unwin: Phil. Mag. (5) **21**, 299, 1881.
Pictet: Compt. rend. **90**, 1070, 1880.

Schlemüller: Wien. Ber. **106**, 9, 1897.
Rankine: Edinb. New Phil. Journal 1849.
Zeuner: Technische Thermodynamik **2**, 36, 1890.
Ciccone: Riv.-Sc. Industr. **13**, 170, 1881.
Winkelmann: W. A. **9**, 217, 1880.
Planck: W. A. **13**, 535, 1881.
Clausius: W. A. **14**, 279, 692, 1881.
Maxwell: Nature (engl.) 1875 (4. u. 11. März).

Zu § 7.

W. Thomson (Lord Kelvin): Phil. Mag. (4) **42**, 448, 1871.
Warburg: W. A. **28**, 394, 1886.
R. Helmholtz: W. A. **27**, 522, 1886.
Fürst Galizyn: W. A. **35**, 200, 1888.
Fitzgerald: Phil. Mag. (5) **8**, 382, 1889.
Stefan: W. A. **29**, 655, 1886.
Duhem: Ann. de l'Ecole norm. supér. (3) **2**, 207, 1885.
R. Helmholtz (Eigenschaften des Dampfstromes): W. A. **32**, 1, 1887.
J. J. Thomson: Phil. Mag. (5) **36**, 313, 1893.
Aitken: Proc. R. Soc. **51**, 480, 1892.
Bock: Prog. K. Realschule Rothenburg o. T. 1896; Beibl. **20**, 1861, 1896.
Blondlot: Journ. de phys. (2) **3**, 442, 1884.
Schiller: Arbeiten der phys. Sekt. der Naturf.-Ges. in Moskau **7**, Heft 1, S. 31, Heft 2, S. 7, 1895; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 9, 1897; **30**, 79, 159, 1898; W. A. **53**, 396, 1894; **60**, 755, 1897; **67**, 291, 1899.
Kistjakoffski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 273, 1897; **30**, 139, 1898.
Duhem: Ann. école norm. (3) **7**, 289, 1890.
Königsberger: W. A. **66**, 709 (sic!), 1898.
Sokolow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 319, 1894.
Hannay and Hogarth: Proc. R. Soc. **30**, 178, 1880.
Cailletet: Journ. de phys. (1) **9**, 193, 1880.
Villard: Journ. de phys. (3) **5**, 453, 1896.

Zu § 8.

Clausius: Mechan. Wärmetheorie **1**, 159.
Dieterici: W. A. **38**, 1, 1889.
Behn: D. A. **1**, 270, 1900.

Zu § 9.

Fairbairn and Tate: Phil. Mag. (4) **21**, 230, 1861; Phil. Trans. 1860, p. 185.
Perot: Ann. chim. et phys. (6) **13**, 145, 1888; Compt. rend. **102**, 1369, 1886; Journ. de phys. (2) **7**, 129, 1888.
Young: Trans. Chem. Soc. **59**, 37, 1891; Journ. Chem. Soc. **59**, 911, 1891.
Cailletet et Mathias: Compt. rend. **104**, 1563, 1887; Journ. de phys. (2) **5**, 549, 1886.
Bauer: W. A. **55**, 184, 1895.
Herwig: Pogg. Ann. **137**, 19, 1869.
Wüllner und Grotrian: W. A. **11**, 545, 1880.
Battelli: Mem. Acc. Torino (2) **40**, **41**, **44**, 1890—1892; Nuov. Cim. (3) **30**, 235, 1891; Ann. chim. et phys. (6) **25**, 38, 1892.
Ramsay and Young: Phil. Trans. **176**, 123, 1886; **177**, 1, 1886; **178**, 57, 313, 1887; **180**, 137, 1889; Phil. Mag. (5) **23**, 435, 1887; Proc. R. Soc. **54**, 387, 1888.

Amagat: Compt. rend. **114**, 1093, 1322, 1892.
Schoop: W. A. **12**, 550, 1881.
Avenarius: Bull. de l'Ac. de St. Pétersb. **22**, 378, 1876; Mél. phys. et chim. **9**, 647, 1876.
Ansdell: Proc. R. Soc. **30**, 117, 1879.
Horstmann: Lieb. Ann., Suppl., **6**, 51, 1868.
Fürst Galizyn: W. A. **47**, 466, 1892.
Jewett: Phil. Mag. (6) **4**, 546, 1902.
v. Hirsch: W. A. **69**, 257, 1899.
Wroblewski (Sauerstoff): W. A. **25**, 371, 1885.
Olszewski: Compt. rend. **100**, 351, 1885 (Sauerstoff); W. A. **31**, 73, 1887 (Stickstoff, Methan).
Mathias: Journ. de phys. (3) **1**, 53, 1892; **2**, 5, 224, 1893; **7**, 397, 1898; **8**, 407, 1899; Compt. rend. **128**, 1389, 1899; **139**, 359, 1904.
Batschinski: Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 741, 1902; **43**, 3, 1903.

Zu § 10.

Clausius: Pogg. Ann. **79**, 368, 500, 1850; Abhandlungen **1**, 73.
Rankine: Trans. Edinb. R. Soc. **20**, 1849—1853.
Duhem: Journ. de phys. (3) **1**, 470, 1892.
Mathias: Journ. de phys. (3) **5**, 381, 1896; **7**, 626, 1898.
Cazin: Ann. chim. et phys. (4) **14**, 374, 1868; Compt. rend. **62**, 56, 1866.
Hirn: Cosmos **22**, 413, 1863; Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse **133**, 137.
Bertrand: Thermodynamique, p. 227. Paris 1887.
Alt: Diss. München 1903.
Dieterici: D. A. **12**, 154, 1903.
Wilson: Proc. R. Soc. **61**, 240, 1897.
Lippmann: Thermodynamique, p. 174. Paris 1889.

Zu § 11.

Planck: Thermodynamik, S. 138. Berlin 1897.
Thiesen: D. A. **9**, 80, 1902.
Tumlirz: Wien. Ber. **106**, 654, 1898; **108**, 1395, 1900.

Zu § 12.

Dalton: Manch. phil. Soc. **5**, 535, 1802; Gilb. Ann. **12**, 385, 1802; **15**, 21, 1803.
Henry: Nicholsons Journ. **8**, 297, 1804; Gilb. Ann. **21**, 393, 1805.
Gay-Lussac: Ann. chim. et phys. **95**, 314, 1815; Biot, Traité de physique **1**, 298.
Magnus: Pogg. Ann. **38**, 488, 1836.
Regnault: Ann. chim. et phys. (3) **15**, 129, 1845; (4) **26**, 679, 1862; Mém. de l'Ac. **26**, 256, 722, 729, 1862; Pogg. Ann. **65**, 135, 321, 1845.
Herwig: Pogg. Ann. **137**, 592, 1869.
Krönig: Pogg. Ann. **123**, 299, 1864.
Troost et Hautefeuille: Compt. rend. **83**, 333, 975, 1871.
Guglielmo e Musina: Riv. sc. industr. Firenze **19**, 185, 1887; Beibl. **12**, 464, 1888.
Braun: W. A. **34**, 943, 1888.
Wüllner und Grotrian: W. A. **11**, 607, 1888.
Krebs: Pogg. Ann. **133**, 673, 1868; **136**, 144, 1869.
R. Helmholtz: W. A. **27**, 508, 1886.
Fürst Galizyn: Das Daltonsche Gesetz. Diss. Strafsburg 1890; W. A. **41**, 588, 1890.

Zu § 13.

Jamin: Journ. de phys. (2) **3**, 469, 1884.
R. Weber: Bull. Soc. Neuchâtel. des sc. natur. **27**, **55**, 1898—1899.
Hesehus: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 331, 1902.
Salvioni: Atti R. Acc. Peloritana Messina **17**, 1901.
Svensson: Akad. Abhandl. Stockholm 1898; Beibl. **24**, 431, 1900.
Guglielmo: Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **10**, 2. Sem., 193, 1901.
R. v. Helmholtz und Sprung: Instr. **8**, 38, 1888.
Cozza: Arch. sc. phys. (4) **10**, 132, 1900.
Weilenmann: Meteorol. Zeitschr. **12**, 268, 368, 1877; Schweizerische meteorol. Beobachtungen **12**, 1877.
Stefan: Wien. Ber. **68**, 1874.
Schierbeck: Oversigt Danske Vidensk. Selsk. Forhandl. 1896, No. 1.
Stelling: Repert. d. Meteorologie **8**, 1883.
Ule: Meteorol. Zeitschr. 1891, S. 91.
Schwalbe: Meteorol. Zeitschr. **19**, 49, 1902.
Brunner: Ann. chim. et phys. (3) **3**, 305, 1841.
Cantor: W. A. **56**, 492, 1895.
Charles Le Roy: Mélanges de Physique et de Medicine. Montpellier 1771.
Dines: s. Preston, Theory of Heat, p. 358. London 1894.
Daniell: Gilb. Ann. **65**, 169, 1820; Meteorol. Essays and Observations, p. 139, London 1827.
Regnault: Ann. chim. et phys. (3) **15**, 129, 1845.
Alluard: Journ. de phys. (1) **7**, 328, 1878.
Crova: Journ. de phys. (2) **2**, 166, 437, 1883; **3**, 390, 1884; Compt. rend. **94**, 1514, 1882.
Nippold: Meteorol. Zeitschr. 1894, No. 4.
Saussure: Essai sur l'Hygrométrie, p. 1. Neuchâtel 1783.
Dulong: s. Biot, Physique **2**, 207.
Gay-Lussac: s. Biot, Physique **2**, 199.
Melloni: Ann. chim. et phys. (2) **43**, 39, 1830.
Regnault (Haarhygrometer): Ann. chim. et phys. (3) **15**, 141, 1845.
Leslie: Nicholsons Journ. **3**, 461.
August: Pogg. Ann. **5**, 69, 1825.
Apjohn: Trans. R. Irish Acad. **17**, 275, 1834.
Maxwell: Zeitschr. f. Meteorol. **16**, 177, 1881.
Sworykin: Bestimmung der Feuchtigkeit der Luft mit dem Psychrometer, Rep. f. Meteorol., Bd. VII, Nr. 8, 1881.
Angot: Journ. de phys. (1) **10**, 112, 1881.
Macé de Lépinay: Journ. de phys. (1) **10**, 17, 1881.

Dreizehntes Kapitel.

Ungesättigte Dämpfe. Kritischer Zustand. Korrespondierende Zustände.

§ 1. **Einleitung.** Ideale Gase und gesättigte Dämpfe sind zwei Endglieder einer ununterbrochenen Reihe möglicher Zustände einer

Substanz. Ideale Gase werden durch zwei beliebige von den drei Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac und Joule (S. 536) gekennzeichnet: gesättigte Dämpfe hingegen dadurch, dafs ihre Spannkraft ausschliefslich eine Funktion der Temperatur (für eine gegebene Substanz) ist, was zur Folge hat, dafs jede isothermische Kompression und jede Abkühlung bei konstantem Volumen von dem Übergange eines Teiles der Substanz aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand begleitet wird. Reale Gase, welche bereits nicht mehr den erwähnten Gesetzen folgen. und Dämpfe, welche nicht allzuweit vom Sättigungspunkte entfernt sind, besitzen gewissermafsen dazwischenliegende Eigenschaften. Irgend eine feste Grenze zwischen realen Gasen und Dämpfen läfst sich nicht ziehen, und daher vereinigen wir sie unter einer gemeinsamen Bezeichnung als ungesättigte Dämpfe. Es ist von Wichtigkeit. zu bemerken, dafs wir in denjenigen Fällen, in welchen die Dichte und die Spannkraft des gesättigten Dampfes sehr gering sind, annehmen können, dafs die ungesättigten Dämpfe bis zu ihrer Sättigung die Eigenschaften idealer Gase besitzen. Diese Annahme führt zu keinen merklichen Fehlern, z. B. bei Quecksilberdämpfen und sogar bei Wasserdämpfen bei 0°, und wir sind von dieser Annahme wiederholt ausgegangen, sowohl zur Vereinfachung genauer Formeln, als auch zur Ableitung neuer, wenn auch nur angenähert richtiger Formeln. Die Eigenschaften gesättigter Dämpfe wurden im vorigen Kapitel ausführlich besprochen. Die Abweichung der „Gase" im gewöhnlichen Sinne des Wortes, d. h. der von ihrem Sättigungspunkte sehr weit entfernten Dämpfe von den Gesetzen von Boyle, Gay-Lussac und Joule wurden in Bd. I und in diesem Bande, S. 546 betrachtet.

In diesem Kapitel wollen wir vor allen Dingen die Eigenschaften ungesättigter Dämpfe betrachten, und zwar speziell solcher Dämpfe, welche vom Sättigungspunkte nicht mehr weit entfernt sind. Hierher gehören beispielsweise die „Dämpfe von verschiedenen Flüssigkeiten", d. h. von Substanzen, die unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen sich im flüssigen Zustande befinden. Die sogenannte Lehre von den korrespondierenden Zuständen weist auf die wichtige Rolle hin, welche dem kritischen Zustande einer Substanz bei dem Studium der Eigenschaften ungesättigter Dämpfe beizumessen ist. Aus diesem Grunde haben wir drei scheinbar so verschiedenartige Fragen, wie die nach den ungesättigten Dämpfen, dem kritischen Zustande und den korrespondierenden Zuständen in einem Kapitel vereinigt.

§ 2. **Wärmekapazität ungesättigter Dämpfe.** Auf S. 223 bis 256 betrachteten wir die Wärmekapazität der Gase, d. h. ungesättigter Dämpfe, welche von ihrem Sättigungspunkte sehr weit entfernt sind. Ferner zeigten wir (S. 760), wie jene besondere Wärme-

kapazität c gesättigter Dämpfe, welche, wie wir sahen, auch eine negative Gröfse sein kann, berechnet wird. Schliefslich zeigten wir noch, wie man die Wärmekapazität c_p gesättigter Dämpfe berechnen kann, welche nichts anderes ist als der Grenzwert der Wärmekapazität c_p ungesättigter Dämpfe, welche sich dem Sättigungspunkte nähern. Wir haben also noch die Frage nach der Wärmekapazität ungesättigter Dämpfe, welche vom Sättigungspunkte nicht allzuweit entfernt sind, zu betrachten.

Die ersten Bestimmungen der Gröfse c_p für Dämpfe wurden von Regnault (1862) ausgeführt nach einer Methode, welche derjenigen analog ist, die er zur Bestimmung von c_p für Gase benutzte (s. die Beschreibung derselben auf S. 230). Der Unterschied bestand darin, dafs die Dämpfe im Schlangenrohr (innerhalb des Kalorimeters) zu Flüssigkeit verdichtet wurden, wobei die latente Verdampfungswärme frei wurde. Angenommen, es sei P eine bestimmte Gewichtsmenge Dampf, t die Temperatur desselben beim Eintritt in das Kalorimeter, t_1 die Temperatur, bei welcher sich der Dampf verflüssigt, $c (= c_p)$ die mittlere Wärmekapazität des Dampfes zwischen t^0 und t_1^0, ϱ die latente Verdampfungswärme, t' und t'' die Anfangs- und die Endtemperatur im Kalorimeter, C die Wärmekapazität des ganzen Kalorimeters, c' die mittlere Wärmekapazität der Flüssigkeit zwischen den Temperaturen t_1 und t''. Dann ist offenbar:

$$Pc(t - t_1) + P\varrho + Pc'(t_1 - t'') = C(t'' - t') + q - q' \quad . \quad . \quad (1)$$

wo q die vom Kalorimeter durch Strahlung verlorene Wärme, q' die demselben infolge von Leitung zugeströmte Wärme ist. Im dritten Gliede müfste eigentlich genauer $(t' + t'') : 2$ statt t'' stehen. Das erste Glied, welches die gesuchte Gröfse c enthält, ist sehr klein im Vergleich zu dem zweiten Gliede, und daher ist eine genaue Bestimmung von c nach der Formel (1) nicht möglich. Daher verfuhr Regnault in folgender Weise: zunächst führte er einen Versuch aus, bei welchem er die Dämpfe bis zu der Temperatur t, welche etwas höher liegt als die Verflüssigungstemperatur t_1, erwärmte; sodann leitete er bei einem zweiten Versuche durch das Kalorimeter dieselbe Gewichtsmenge P Dampf, welcher vorher bis zu einer weit höheren Temperatur T erwärmt war, wobei das Kalorimeter bis zur Temperatur $T'' > t''$ erwärmt wurde. Auf diese Weise erhielt er eine zweite Gleichung:

$$Pc(T - t_1) + P\varrho + Pc'(t_1 - T'') = C(T'' - t') + q_1 - q_1'.$$

Durch Subtraktion der einen Gleichung von der anderen erhielt er eine Formel, in welcher das grofse Glied $P\varrho$ nicht enthalten war; nach dieser Formel konnte mit grofser Genauigkeit die mittlere Wärmekapazität c der Dämpfe zwischen T^0 und t^0 berechnet werden. Wir führen hier einige der von Regnault gefundenen Werte an:

	T	t	c (Dampf)	c' (Flüssigkeit)	c'' (fest)
Wasser (H_2O)	220,9	128,1	0,4776	1	0,5
Äther ($C_4H_{10}O$)	224,0	69,6	0,4796	0,53	—
Äthylalkohol (C_2H_6O)	220,1	107,5	0,4534	0,66	—
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	147	80	0,1534	0,23	—
Benzol (C_6H_6)	217,7	116	0,3754	0,44	—
Essigäther ($C_4H_8O_2$)	218,6	114,6	0,4008	0,59	—
Chloroform ($CHCl_3$)	238,4	117,4	0,1566	0,24	—
Brom	228,2	82,9	0,0555	0,11	0,08
Terpentinöl ($C_{10}H_{16}$)	249,0	179,1	0,5061	0,51	—

Die Wärmekapazitäten der Dämpfe sind geringer als die Wärmekapazitäten der Flüssigkeiten und für Wasser und Brom angenähert gleich den Wärmekapazitäten der Substanzen in festem Zustande. Die Gröfsen c und c' ändern sich im allgemeinen im gleichen Sinne, wenn man von einer Substanz zur anderen übergeht.

E. Wiedemann (1877) umging die oben erwähnte Schwierigkeit dadurch, dafs er den Druck p im Kalorimeter verringerte, so dafs sich infolgedessen die Dämpfe nicht im Kalorimeter, sondern nach ihrem Austritt aus demselben in einem besonderen, genügend abgekühlten Gefäfse kondensierten. Durch Änderung der Temperaturen, zwischen denen die Abkühlung des Dampfes erfolgte, konnte er die Abhängigkeit der Gröfse c von der Temperatur bestimmen. Angenommen, es sei

$$c = c_0 + 2\alpha t$$

die Wärmekapazität bei der Temperatur t, so dafs $c_0 + \alpha t$ die mittlere Wärmekapazität zwischen 0^0 und t^0 darstellt. Wir führen hier einige von E. Wiedemann für c_0 und 2α, sowie für c'_0 und $2\alpha'$ gefundene Werte an, welche sich auf den flüssigen Zustand der Substanz beziehen.

	c_0	2α	c'_0	$2\alpha'$
Chloroform ($CHCl_3$)	0,1341	0,000 135 4	0,2223	0,000 101 4
Bromäthyl (C_2H_5Br)	0,1354	0,000 356 0	—	—
Benzol (C_6H_6)	0,2237	0,001 023	0,3798	0,001 440
Aceton (C_3H_6O)	0,2984	0,000 774	0,5064	0,000 793
Essigäther ($C_4H_8O_2$)	0,2738	0,000 870	0,5274	0,001 046
Äther ($C_4H_{10}O$)	0,3725	0,000 854	0,5290	0,000 592

Es ist hierbei bemerkenswert, dafs die Gröfsen 2α und $2\alpha'$ einander näher kommen als die Gröfsen c_0 und c'_0.

Die Gröfse $k = c_p : c_v$ (wo c_p identisch ist mit dem eben betrachteten c) ist von P. A. Müller nach der Methode von Assmann

(S. 251) und von W. **Jäger** nach der Methode der Messung der Schallgeschwindigkeit bestimmt worden. Wir geben hier eine Tabelle, in welcher auch diejenigen Werte von k angeführt sind, die nach der nur für ideale Gase vollkommen richtigen Formel $c_p - c_v = AR$ (S. 541) berechnet sind. Für c_p wurden die von **Regnault** und E. **Wiedemann** gefundenen Werte eingesetzt.

	k (beob.) Müller	k (beob.) Jäger	k (berechn.) Regnault	k (berechn.) E. Wiedemann
Wasser	—	1,330 (95°)	1,306 (174°)	—
Alkohol	—	1,133 (54°)	1,107 (164°)	—
Äther	1,029 (34°)	1,097 (20°)	1,060 (147°)	1,078 (0°)
CS_2	1,189 (30°)	—	1,208 (134°)	—
„	„	—	1,248 (0°)	—
Chloroform . .	1,110 (30°)	—	1,118 (178°)	1,139 (0°)

Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Temperatur zeigt, dafs in den Dämpfen die innere, wahrscheinlich intramolekulare Arbeit nicht gleich Null ist. Die Molekularwärme mc_v, wo m das Molekulargewicht ist, sowie die mittlere Atomwärme $mc_v : n$, wo n die Anzahl der in einem Moleküle enthaltenen Atome ist, sind für verschiedene Dämpfe verschieden; die zweite Gröfse ist z. B. für Chloroform gleich 2,81. für CS_2 gleich 2,67, für Äther gleich 1,70 und für Benzol gleich 1,29.

Es ist kaum möglich, c_p oder c_v für Dämpfe bei sehr hohem Druck und in der Nähe des kritischen Zustandes experimentell zu bestimmen. Doch lassen sich diese Gröfsen in manchen Fällen berechnen. Eine solche Rechnung hat z. B. **Amagat** (1900) für CO_2 ausgeführt. Er findet auf Grundlage der Formeln (58, e) und (59, e), S. 508 und 509, und (32, a), S. 557, dafs bei Temperaturen oberhalb der kritischen die Gröfse c_p für CO_2 bei zunehmendem Druck zuerst rasch, dann langsamer zunimmt, ein Maximum erreicht und dann wieder abnimmt. Der Druck, bei welchem c_p ein Maximum ist, wächst bei steigender Temperatur. Bei Temperaturen unterhalb der kritischen wächst c_p bis zum Sättigungszustande.

§ 3. Dichte, Spannkraft und thermische Ausdehnung ungesättigter Dämpfe. Für ideale Gase haben wir $pv = Const.$ Als wir die Abweichungen vom **Boyle**schen Gesetze (Bd. I) betrachteten, haben wir bereits auf die umfassenden Untersuchungen von **Amagat** hingewiesen. Wir geben hier einige Abbildungen wieder, welche sehr gut die Resultate seiner Forschungen veranschaulichen. In diesen Zeichnungen sind die **Isothermen** abgebildet, deren Gleichung in der Form $pv = f(p)$ gegeben ist, d. h. auf den Abscissen sind die Drucke p

in Atmosphären, auf den Ordinaten die Produkte pv abgetragen. Für ideale Gase sind diese Isothermen Gerade, welche der Abscissenachse parallel sind, denn für solche Gase ist die Gleichung der Isothermen $pv = Const.$ Amagat untersuchte Luft, O_2, H_2, N_2, CH_4 (Methan), C_2H_4 (Äthylen) und CO_2, wobei er bei einigen Versuchen den Druck bis zu 1000 Atmosphären steigerte. Es erwies sich, dafs für H_2 die Isothermen zur Abscissenachse geneigte Gerade waren, wobei pv mit

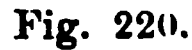
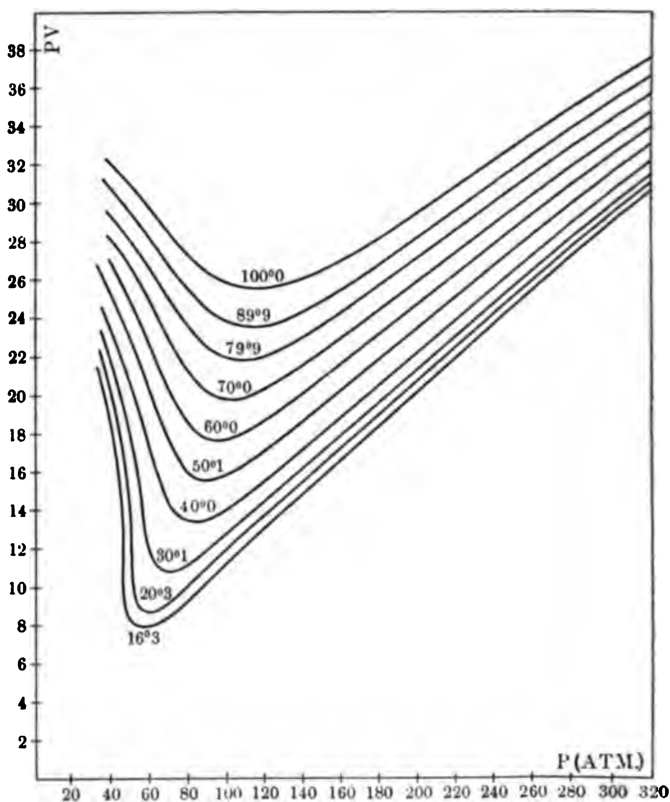


Fig. 220.



wachsendem p zunahm. Für N_2 und CH_4 ergaben sich Kurven, wobei für CH_4 die Produkte pv deutlich ausgesprochene Minima bei Drucken von ungefähr 120 Atmosphären besafsen. Die Isothermen für Äthylen (C_2H_4) sind in Fig. 220 abgebildet. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Minimum der Gröfse pv nach der Seite der höheren Drucke. Für CO_2 untersuchte Amagat die Isothermen von 0° bis zu 258° und bei Drucken bis zu 1000 Atmosphären; sie sind in Fig. 221 wiedergegeben; ein Teil der Isothermen, die sich auf niedrigere Drucke

beziehen, ist in Fig. 222 besonders dargestellt, wobei der Maſsstab der Abscissen vergröſsert ist. Die Minima von pv sind durch eine punktierte Linie miteinander verbunden; der geometrische Ort derselben erinnert an eine Parabel. Die Isothermen bei 32° (kritische Temperatur) und 35° sind in beiden Figuren durch punktierte Linien wiedergegeben. Auſserdem ist in Fig. 222 (angefangen von links unten) noch eine punktierte parobolische Kurve gegeben, welche folgende Bedeutung hat: Bei Temperaturen unter 32° wird das Kohlensäuregas bei einem gewissen

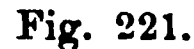
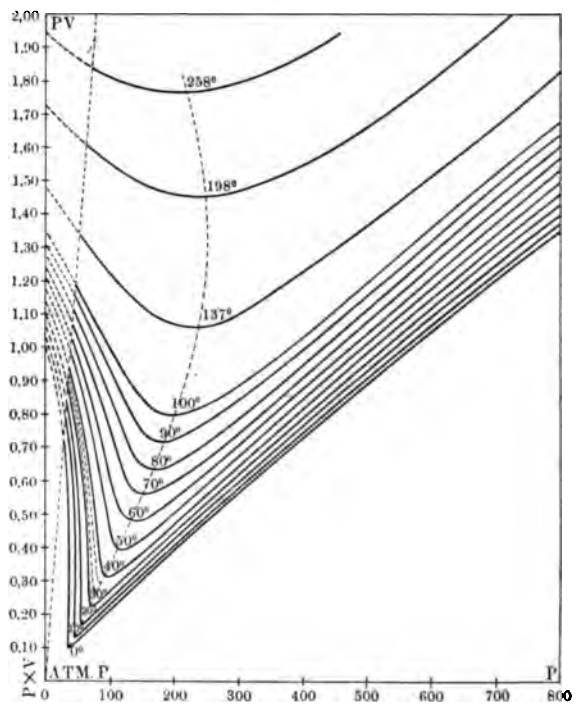


Fig. 221.



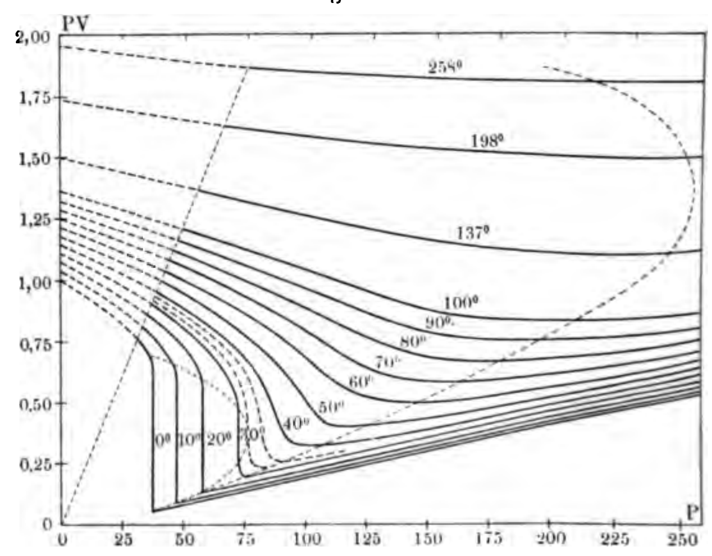
Drucke verflüssigt, wobei v und folglich auch pv bei $p = Const$ bis zu einem Betrage abnimmt, welcher der Verflüssigung der ganzen Masse entspricht. Die vertikalen Teile der Isothermen entsprechen der Periode der Verflüssigung, so daſs die Fortsetzungen (links) der Isothermen unter 32° sich schon auf flüssige CO_2 beziehen. Die parabolische Kurve vereinigt diejenigen Punkte, welche dem Anfang und dem Ende der Verflüssigung entsprechen.

Da in den Figuren 220 und 221 die Gröſsen pv und p als Koordinaten angenommen sind, so haben die Kurven gleicher Volumen die Gleichung $(pv) : p = Const$; dies sind offenbar Gerade, die durch den Anfangspunkt 0 des Koordinatensystems gehen. Der Zahlenwert

des Volumens v ist gleich dem Tangens des Winkels zwischen der betreffenden Geraden und der Abscissenachse p. In Fig. 221 und 222 ist eine solche Gerade, welche einem grofsen Volumen entspricht, angegeben. Für Temperaturen unterhalb der kritischen unterscheiden sich die dem flüssigen Zustande entsprechenden Teile der Isothermen $pv = f(p)$ nur wenig von Geraden, die durch den Punkt 0 hindurchgehen, da sich v hier nur wenig mit dem Drucke p ändert. Aus der Form der Kurven in Fig. 220 und 221 hat Amagat eine Reihe von Sätzen abgeleitet, die sich auf den Druckkoeffizienten, auf die Kompressibilität und auf die thermische Ausdehnung beziehen.



Fig. 222.



Die Isothermen verschiedener Dämpfe wurden von vielen Forschern untersucht; wir erwähnen hier Bineau, Horstmann, Cahours, Hirn, Herwig, Wüllner und Grotrian, Schoop, Dieterici, Amagat, Battelli, Wroblewsky, Ramsay und Young, Rose-Innes. Unter Änderung des äufseren Druckes bei konstanter Temperatur beobachteten die erwähnten Forscher die Volumina v des Dampfes, indem sie den Zustand desselben allmählich dem Sättigungspunkte näherten. Die Arbeiten von Herwig und von Wüllner und Grotrian haben wir, soweit sie sich auf die Eigenschaften gesättigter Dämpfe beziehen, bereits auf S. 757 kennen gelernt; siehe z. B. die Formel (21) von Herwig.

Dieterici untersuchte Wasserdämpfe bei 0° und fand, dafs sie bis zur Erreichung des Sättigungspunktes, wie bereits oben erwähnt wurde, dem Boyleschen Gesetze folgen.

Battelli untersuchte die Isothermen folgender Substanzen: CS_2, H_2O, Äther und Äthylalkohol. Er fand, daſs die Zustandsgleichung der Dämpfe durch die Formel

$$\left[p + \frac{m\,T^{-\mu} + n\,T^{-\nu}}{(v+\beta)^2}\right](v-b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

in welcher m, μ, n, ν, β, b und R Konstanten sind, ausgedrückt werden kann. Battelli erhielt, indem er p in Millimetern der Quecksilbersäule ausdrückte und annahm, daſs v das Volumen eines Grammes der Substanz sei, für diese Konstanten folgende Zahlenwerte:

	k	b	β	m	μ	n	ν
CS_2	819,71	0,684	0,327	12 868 324	0,320 21	95,877	1,942 0
H_2O	3430,92	0,742	1,137	57 288 567	0,220 15	7711,6	0,122 35
Äther . . .	832,01	1,098	0,764	8 134 004	0,193 02	243,8	0,401 01
Alkohol . .	1343,80	0,941	0,851	432 449 000	0,713 73	$14{,}10^{-8}$	4,715 1

Ramsay und Young geben in ihren ausführlichen Tabellen Zahlenwerte der Dichte δ des Dampfes, bezogen auf Wasserstoff, welcher sich unter demselben Drucke und bei derselben Temperatur befindet wie der Dampf. Wenn die Dämpfe die Eigenschaften idealer Gase besäſsen, so wäre δ gleich dem halben Molekulargewicht und wäre eine konstante Gröſse. Wir geben hier einige charakteristische Zahlen aus diesen Tabellen wieder. Der Druck p ist in Millimeter Quecksilber ausgedrückt; das halbe Molekulargewicht ist mit Δ bezeichnet.

1. Äther $(C_2H_5)_2O$; $\Delta = 37$.

p mm	t^0	δ	p mm	t^0	δ
900	50	38,96	28 000	200	82,45
4800	100	44,46	42 000	223	110,5

Die letzte Zahl ist dreimal so groß als die theoretische $\Delta = 37$.

2. Methylalkohol, CH_3OH; $\Delta = 16$.

p mm	t^0	δ	p mm	t^0	δ
2 000	100	16,80	2 000	230	16,01
10 000	150	19,55	48 000	—	31,60
28 000	200	23,76	2 000	240	16,00
44 000	225	29,26	58 000	—	40,00

3. Äthylalkohol, C_2H_5OH; $\Delta = 23$.

p mm	t^0	δ	p mm	t^0	δ
993	90	23,47	3 673	234	23,03
7 353	150	26,92	40 711	—	48,36
14 725	180	30,33	3 750	246	23,08
22 015	200	33,68	44 053	—	41,36

4. Normaler Propylalkohol, C_3H_7OH; $\Delta = 30$.

p mm	t^0	δ	p mm	t^0	δ
2 000	130	32,49	2 000	260	30,80
4 000	150	34,41	34 000	—	61,80
12 000	200	39,42	2 000	280	30,70
22 000	230	48,99	42 000	—	62,40

5. Essigsäure, $C_2H_4O_2$; $\Delta = 30$. Die bei der Essigsäure beobachteten Erscheinungen sind komplizierterer Natur, weil der Dampf bei niedrigeren Temperaturen Moleküle enthält, deren Konstitution der Formel $(C_2H_4O_2)_2$ entspricht und die bei steigender Temperatur dissoziieren. Wir führen hier einige Werte von δ bei verschiedenen p und t an:

p mm	40°	70°	100°	140°	160°	200°	240°	260°	280°
20	54,22	43,55	35,63	31,32	—	—	—	—	—
100	—	51,21	41,81	33,72	32,10	—	—	—	—
300	—	—	48,50	38,05	—	—	—	—	—
1 000	—	—	—	46,81	41,82	—	—	—	—
2 000	—	—	—	—	47,81	32,64	34,00	32,89	32,21
5 000	—	—	—	—	—	47,90	38,79	36,39	34,66
10 000	—	—	—	—	—	—	47,60	42,80	39,10
16 000	—	—	—	—	—	—	—	53,00	45,45
24 000	—	—	—	—	—	—	—	—	60,70

Von den Zahlenwerten, welche Amagat angiebt, führen wir nur einige für das Produkt pv an; bei 0° und $p = 1$ Atm. ist $pv = 1$ angenommen. Die Drucke p sind in Atmosphären gegeben. Würden die Stoffe dem Mariotteschen Gesetz genügen, so müfsten die Zahlen einer Vertikalreihe untereinander gleich sein, und bei 0° müfsten wir $pv = 1$ haben. Die Zahlen einer Horizontalreihe ($p = Const$) geben die Änderung des Volumens bei steigender Temperatur.

1. Luft:

p Atm.	0°	15,7°	45,1°	99,4°	200,4°
1000	1,9990	2,0615	2,1765	2,4150	2,8280
3000	4,3230	4,3890	4,5285	—	—

2. Sauerstoff:

p Atm.	0°	15,6°	99,5°	199,5°
1000	1,7360	1,8000	2,1510	2,4908 (950 Atm.)
2900	3,7120	3,8730 (3000 Atm.)	—	—

3. Stickstoff:

p Atm.	0°	16°	43,6°	94,45°	109,5°
1000	2,0700	2,1340	2,2420	2,4230 (950 Atm.)	2,8380 (950 Atm.)
3000	4,4970	4,5675	4,6890	—	—

4. Wasserstoff:

p Atm.	0°	15,4°	47,3°	99,25°	200,25°
1000	1,7250	1,7780	1,8930	2,0930	2,3915 (900 Atm.)
2800	2,8686	—	—	—	—
2900	—	2,9812	—	—	—
3000	—	—	3,0365	—	—

5. Äthylen:

p Atm.	0°	30°	50°	80°	100°	137,5°	198,5°
1000	2,2909	2,3870	2,4565	2,5660	2,6425	2,7980	2,8140 (950 Atm.)

Bestelmeyer und Valentiner (1904) haben die Dichte des Stickstoffs bei Drucken zwischen 16 und 132 cm Quecksilber und bei den Temperaturen der siedenden Luft (von 81 bis 85° abs.) untersucht. Sie fanden, daß pv bis in die nächste Nähe des Verflüssigungspunktes eine lineare Funktion des Druckes p ist. Empirisch läſst sich pv als Funktion von p und T (absolute Temperatur) durch die Gleichung

$$pv = 0{,}277\,74\,T - (0{,}032\,02 - 0{,}000\,253\,T)p$$

darstellen. Hier ist p der Druck in Centimeter Quecksilber und v das specifische Volumen des Stickstoffs, bezogen auf dasjenige Volumen als Einheit, welches der Temperatur des schmelzenden Eises und dem Drucke $p = 75$ cm entspricht.

Die Abweichungen der Dämpfe vom Gesetze von **Gay-Lussac** treten deutlich hervor bei dem Betrachten der in obigen Tabellen in einer Reihe aufgeführten Zahlen, d. h. der Zahlen, welche verschiedenen Temperaturen und einem konstanten Drucke entsprechen. Speziell mit der Frage bezüglich der thermischen Ausdehnung der Dämpfe beschäftigten sich **Cahours**, **Horstmann**, **Hirn**, **Regnault**, **Herwig** und **Amagat**. Wir lassen hier einige von **Cahours** gefundene Werte für den mittleren Koeffizienten der Ausdehnung α zwischen den Temperaturen t_0 und t folgen:

Phosphortrichlorid $t_0 = 182^0$		Essigsäure $t_0 = 124^0$		Wasser $t_0 = 107^0$.	
t	α	t	α	t	α
190	0,005 01	130	0,008 54	110	0,005 09
250	0,008 74	160	0,010 78	120	0,006 15
300	0,004 03	200	0,007 62	150	0,004 48
336	0,003 65	336	0,003 69	250	0,003 69

Hirn fand für **Wasserdämpfe** folgende Werte für α zwischen 0^0 und t^0:

$t =$	118,5	162	200	246,5
$\alpha =$	0,004 187	0,004 071	0,003 938	0,003 799.

Der Wert von α nähert sich mit zunehmendem t der Zahl 0,00366, welche sich auf ideale Gase bezieht. **Herwig** fand für CS_2 den Wert $\alpha = 0{,}0044$ bei $t = 90^0$ und bei einem Drucke von 2500 mm, wenn die Dämpfe gesättigt sind. **Amagat** bestimmte α für SO_2 und CO_2 von 0^0 bis zu 250^0 von Grad zu Grad. Er fand zwischen 0^0 und 10^0 für das erstgenannte Gas $\alpha = 0{,}004\,130$, für das zweite Gas $\alpha = 0{,}003\,724$; bei 250^0 sind die Ausdehnungskoeffizienten gleich 0,003 685 und 0,003 682, d. h. einander fast gleich.

Die Abhängigkeit des Druckes p von der Temperatur t bei **konstantem Volumen** v ist von vielen Forschern untersucht worden. So hat **Mack** für **Ätherdämpfe** gefunden, dafs zwischen 100^0 und 206^0 der Druck p eine lineare Funktion von t ist, so dafs man setzen kann $p = \alpha t + \beta$, wo α und β Funktionen von v sind; bei grofsem v kann man $\beta = 0$ setzen.

Mischungen von Dämpfen untereinander oder von Dämpfen mit Gasen (z. B. mit Wasserstoff bei nicht tiefen Temperaturen) sind von **Verschaffelt**, **Kuenen**, **Caubet** u. a. untersucht worden. Einige von diesen Arbeiten werden wir weiter unten betrachten.

§ 4. Formel von van der Waals. Es ist vielfach versucht worden, die Zustandsgleichung einer dampfförmigen Substanz durch

eine Formel von der Form $f(v, p, t) = 0$ auszudrücken. Von besonderem Interesse sind hierbei diejenigen Formeln, welche sowohl für den dampfförmigen, als auch für den flüssigen Zustand gültig sein sollen. Diese Formeln sind für die Lehre von dem kritischen Zustande von grofser Bedeutung, und daher ist es notwendig, vor allen Dingen die wichtigsten von diesen Formeln kennen zu lernen. Am bekanntesten ist die berühmte Formel von van der Waals, und hatten wir wiederholt Gelegenheit, auf dieselbe zu verweisen (Bd. I), sowie von ihr Gebrauch zu machen (Bd. III, S. 147). Diese Formel wollen wir daher auch zuerst betrachten. Sie lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

wo a, b und R Konstanten sind. Wir wollen kurz auf die Erwägungen hinweisen, welche van der Waals zu einer Zustandsgleichung von dieser Form führten. In Bd. I hatten wir die Gleichung $pv = RT$ auf Grundlage der kinetischen Gastheorie, ohne Rücksicht auf das von den Molekülen eingenommene Volumen und auf die zwischen denselben wirksamen Kräfte, entwickelt. Angenommen, es sei $2r$ der kleinste Abstand, bis zu welchem sich die Mittelpunkte zweier Moleküle einander nähern können, so dafs r der Radius eines Moleküles (oder vielleicht seiner Wirkungssphäre) ist; die Summe der Volumina sämtlicher im Volumen v enthaltenen Moleküle bezeichnen wir mit w; der zur Bewegung der Moleküle freibleibende Raum ist gleich $v - w$. Die Verminderung des freien Raumes mufs eine Verkürzung der von den Molekülen zurückgelegten Wegstrecken (Bd. I) um einen Betrag, den man gleich γr setzen kann, zur Folge haben. Die Verkürzung der mittleren Wegstrecke mufs ihrerseits eine Zunahme der Zusammenstöfse der Moleküle bewirken, d. h. denselben Einflufs haben wie die thatliche Abnahme des Volumens v um einen gewissen Betrag b. Die Theorie, welche wir nicht detailliert wiedergeben wollen, zeigt, dafs b von γ abhängig ist. Van der Waals findet, dafs $\gamma = \frac{1}{2}$ und dafs $b = 4w$ ist; O. E. Meyer nimmt an, dafs $\gamma = \frac{2}{3}$ und dafs $b = 4\sqrt{2}\,w$ ist. Wir bleiben bei der ersten Annahme, d. h., dafs b dem vierfachen Molekularvolumen w gleich ist. Der Einflufs der zwischen den Gasmolekülen wirksamen Kohäsionskräfte mufs sich kundgeben durch das Auftreten von Kräften, welche auf die an der Grenzfläche des Gases befindlichen Moleküle in der Richtung in das Innere des Gases wirken. Infolgedessen mufs der beobachtete Druck p geringer sein als der Druck p_0, welchen ein ideales Gas ausüben würde. Angenommen, es sei $p = p_0 - p_1$ oder $p_0 = p + p_1$; in die Gleichung der idealen Gase $p_0 v = RT$ ist dann $p + p_1$ statt p_0 einzusetzen. Die Gröfse der Kraft p_1 mufs dem Produkte aus der Masse der Grenzschicht des Gases und der Masse des übrigen Gases

proportional sein; diese zwei Massen sind proportional der Dichte, d. h. dem Grade der Kompression des gegebenen Gases, oder umgekehrt proportional dem von einer gegebenen Gasmenge eingenommenen Volumen v. Hieraus erhellt, daſs p_1 umgekehrt proportional v^2 ist, und daſs p in der Formel $pv = RT$ durch das in der Formel von van der Waals enthaltene Binom zu ersetzen ist. Die hier angegebenen Erwägungen wurden wiederholt einer prinzipiellen Kritik unterworfen; wir verweisen z. B. auf die Abhandlungen von Ssonin und von Jäger.

Es unterliegt keinem Zweifel, daſs die Gleichung von van der Waals die Frage nicht erschöpft; sie ist genauer als die Gleichung $pv = RT$, doch stimmt sie nicht absolut genau mit der wahren Gleichung überein. Wir bemerken, daſs nach der Angabe von van der Waals seine Gleichung sich sowohl auf den gasförmigen (auf Dampf), als auch auf den flüssigen Zustand einer Substanz beziehen soll. Van der Waals weist selbst darauf hin, daſs seine Gleichung aufhört richtig zu sein, wenn $v < 2b$ ist, und daſs in diesem Falle die in der Formel enthaltene Gröſse b verkleinert werden muſs. Ein Vergleich der Formel von van der Waals mit den Resultaten der im vorigen Kapitel betrachteten experimentellen Untersuchungen zeigte, daſs a überhaupt kein konstanter Wert ist, sondern von der Temperatur abhängt.

Die Anwendbarkeit der Formel von van der Waals auf die Frage von der thermischen Ausdehnung der Gase wurde bereits auf S. 147 besprochen; die besonders wichtige Anwendbarkeit der Formel in der Lehre vom kritischen Zustande werden wir weiter unten untersuchen. Jetzt erübrigt noch, einige aus dieser Formel sich ergebende Folgerungen zu besprechen. Vor allem weisen wir auf einige Umformungen der Gleichung hin. Wir setzen rechts

$$RT = R\left(\frac{1}{\alpha} + t\right) = R'(1 + \alpha t).$$

wo $R' = R : \alpha$ ist. Nimmt man als Volumeneinheit das Volumen des Gases bei $t = 0^\circ$ und bei der Einheit des Druckes ($p = 1$) an, so ergiebt sich $(1 + a)(1 - b) = R'$. Substituieren wir diesen Ausdruck für R', so haben wir:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Es ist klar, daſs auch in dieser Gleichung nicht zwei (a und b), sondern drei für die gegebene Substanz charakteristische Konstanten enthalten sind; die dritte Konstante ist in der Gröſse v versteckt enthalten, die für jedes Gas mit einer besonderen Einheit gemessen wird, welche die Konstante R in der Gleichung (3) ersetzt. Letzterer Gleichung kann man noch folgende Formen geben:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} + b\right) v^2 + \frac{a}{p} v - \frac{ab}{p} = 0 \quad \ldots \quad (6)$$

Ist die Temperatur konstant, so kann man die ganze rechte Seite der Gleichung (4) mit einem Buchstaben, C, bezeichnen und dieser Gleichung folgende Form geben:

$$pv = C - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

Bei $v = Const$ kann man die Gleichung (5) in folgender Form schreiben:

$$p = AT - B \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Diese Gleichung zeigt, dafs, wenn man p und T als Koordinaten wählt, die Linien konstanten Volumens (Isochoren) Gerade sein müssen. Hiermit stimmen die von Ramsay und S. Young für CO_2, Ätherdämpfe und einige andere Dämpfe und die von Rose-Innes und S. Young z. B. für Pentan und Isopentan erhaltenen Resultate vollkommen überein. Eine Näherungsformel kann man erhalten, wenn man in (7) dasjenige Glied, welches das äufserst kleine Produkt ab enthält, vernachlässigt; wenn $t = 0$ ist oder sich von Null nicht sehr unterscheidet, so ist der Ausdruck $C = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)$ wenig von Eins verschieden, und wir können daher im zweiten Gliede rechts p für $1 : v$ setzen. Dann ergiebt sich:

$$pv = C - (a - b)p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Diese Formel beweist, dafs ein Gas, für welches zufällig $b = a$ oder die Differenz dieser Konstanten gering ist, die Eigenschaften eines idealen Gases besitzen mufs. Wenn dagegen umgekehrt ein Gas den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac folgt, so darf man hieraus nicht schliefsen, dafs das Molekularvolumen w und die innere Kohäsion äufserst gering sind. Es ist möglich, dafs für dieses Gas a und b zufällig fast den gleichen Wert haben. Ein etwas genauerer Ausdruck ergiebt sich, wenn man in (7) das dritte Glied rechts beibehält und in demselben gleichfalls p für $1 : v$ substituiert. Dann ergiebt sich:

$$pv = C - (a - b)p + abp^2 \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

Die Gröfse a kann für das gegebene Gas durch Messung des thermischen Koeffizienten des Druckes α_p bestimmt werden, für welchen wir auf S. 147 die Formel (71):

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\alpha. \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

entwickelt haben.

In dieser Formel ist α der Wert desselben Koeffizienten für ideale Gase; wir können für ihn den für Wasserstoff gefundenen Wert α_p, d. h. $\alpha = 0{,}003\,66$ setzen. Ist uns α_p für ein anderes Gas oder einen anderen Dampf bekannt, so finden wir den Wert von a. Die allgemeine Gleichung (3) ergiebt sodann, wenn p, v und T bekannt sind, den Wert von b. Übrigens werden wir weiter unten sehen, dafs Beobachtungen des kritischen Zustandes einer Substanz zur unmittelbaren Bestimmung der Gröfse b führen. Die Zahl a mufs für eine gegebene Substanz konstant sein. Berechnet man jedoch den Wert von a bei verschiedenen Temperaturen und noch dazu für Substanzen, wie CO_2, SO_2 u. a., so zeigt es sich, dafs die Zahl a mit steigender Temperatur abnimmt. So ergab es sich bei den von Andrews mit CO_2 angestellten Versuchen, dafs bei 64^0 $a = 0{,}007\,77$ und bei 100^0 $a = 0{,}007\,48$ ist. Bei den Versuchen von Amagat ergaben sich für CO_2 folgende Werte: $a = 0{,}008\,24$ bei 40^0, $a = 0{,}007\,95$ bei 70^0, $a = 0{,}007\,66$ bei 100^0 und $a = 0{,}007\,42$ bei 258^0.

Guye und Friderich (1900) haben die Zahlenwerte von a und b für 83 Stoffe nach einer Methode berechnet, die wir in § 6 dieses Kapitels kennen lernen werden.

Wir sahen auf S. 792, dafs das bei konstanter Temperatur als Funktion von p betrachtete Produkt pv ein Minimum besitzt, und dafs der geometrische Ort der Minima eine Kurve bildet, welche an eine Parabel erinnert. Hiermit stimmt, wie aus der Näherungsformel (10) für Gase, für welche $a > b$, ersichtlich ist, die Formel von van der Waals vollkommen überein. Aus dieser Formel ersieht man, dafs bei geringen p das Produkt pv abnimmt, wenn p zunimmt; bei sehr grofsen p erhält das letzte Glied das Übergewicht und fängt pv wieder an zuzunehmen. Die vollständige theoretische Analyse dieser Frage ist von Bogajewski ausgeführt worden; wir wollen die Ergebnisse derselben kurz anführen. Leitet man $\partial(pv) : \partial p$ aus Formel (7) ab und setzt man in die so gewonnene Differentialgleichung statt $\partial v : \partial p$ den entsprechenden Ausdruck aus Formel (3) ein, so ergiebt sich

$$\frac{\partial (pv)}{\partial p} = \frac{av(v-b)^2 - RbTv^3}{2a(v-b)^2 - RTv^3}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck gleich Null, so erhalten wir

$$a(v-b)^2 - RbTv^2 = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Die Wurzel dieser Gleichung, welche gröfser als b sein mufs, ist gleich

$$v_1 = \frac{b}{1-\sqrt{\frac{RbT}{a}}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12.\text{a})$$

Der Gleichung (12) wird auf Grundlage von (3) die Form $bpv^2 - av + 2ab = 0$ gegeben; substituieren wir $v = v_1$, so erhalten wir für p_1 den Ausdruck

$$p_1 = \frac{a(v_1 - 2b)}{bv_1^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12, \text{b})$$

Bei der Untersuchung des zweiten Differentials ergiebt es sich, dafs v_1 und p_1 dem Minimum der Gröfse $pv = f(p)$ bei gegebenem T entsprechen. Formel (12, a) zeigt, dafs ein Minimum nur bei $T < \frac{a}{Rb}$ vorhanden ist. Der geometrische Ort der Minima ist eine Kurve, deren Gleichung von der Form $\psi(z, p) = 0$ ist, wo $z = pv$ ist. Der Gleichung von van der Waals kann man folgende Form geben:

$$z = RT + bp - \frac{a}{z}p + \frac{ab}{z^2}p^2.$$

Aus der Bedingung $\frac{dz}{dp} = 0$ folgt

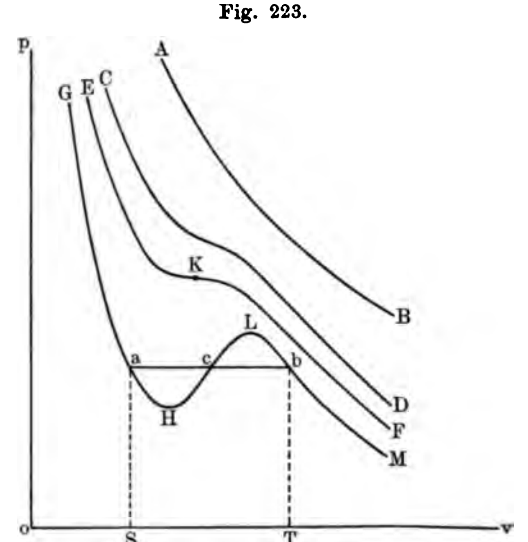
$$bz^2 - az + 2abp = 0.$$

Dieses ist die gesuchte Gleichung $\psi(z, p) = 0$. Wir sehen, dafs diese Kurve eine Parabel ist; ihr Scheitelpunkt liegt auf der Isotherme $T_1 = \frac{9}{16}\frac{a}{Rb}$; die Koordinaten des Scheitelpunktes sind $z_1 = \frac{a}{8b^2}$ und $p_1 = \frac{a}{2b}$.

Wenden wir uns nun der wichtigen Frage hinsichtlich der Form der Isothermen $v = f(p)$ zu, welche sich auf Grund der Formel von van der Waals ergeben, wenn man $T = Const$ setzt. Erinnern wir uns daran, dafs für ideale Gase die Isothermen $pv = RT$ gleichseitige Hyperbeln sind. Ist in der Gleichung von van der Waals T sehr grofs, so kann man das letzte Glied vernachlässigen, und dann nimmt die Gleichung der Isotherme die Form $p(v - b) = RT$ an; es ist dies dieselbe Hyperbel, jedoch um die Gröfse b nach der Seite der zunehmenden v verschoben. In Fig. 223 (a. f. S.) stellt AB eine der Isothermen bei grofsem T dar. Die allgemeine Gleichung (6) der Isotherme beweist, dafs sie eine Kurve dritter Ordnung ist, so dafs den gegebenen T und p drei Werte v_1, v_2 und v_3 des Volumens entsprechen, von denen einer oder alle drei reell sein müssen. Bei grofsen T nehmen die Isothermen die Form der Kurve CD an; eine der Abscissenachse parallele Gerade schneidet sie nur in einem Punkte, d. h. von den drei Wurzeln ist nur eine reell und den gegebenen T und p entspricht nur ein physikalisch mögliches Volumen, und folglich auch nur ein physikalisch möglicher Zustand. Bei einem bestimmten T,

welches wir mit $T = 273 + \vartheta$ bezeichnen wollen, ergiebt sich Isotherme EF, welche den Punkt K enthält, in welchem die Tang der Abscissenachse parallel ist. In diesem Wendepunkte der Isoth ist $\frac{d^2 v}{d p^2} = 0$ und werden alle drei Wurzeln der Gleichung (6) reell untereinander gleich. Die Koordinaten dieses Punktes bezeichnen mit $p = \pi$ und $v = \varphi$. Bestimmen wir nun die Gröfsen π, φ un

Fig. 223.



Die Wurzeln der Gleichung (6) müssen folgenden Bedingungen nügen:

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p}, \quad v_1 v_2 + v_1 v_3 + v_2 v_3 = \frac{a}{p}, \quad v_1 v_2 v_3 =$$

Substituieren wir $v_1 = v_2 = v_3 = \varphi$, $p = \pi$ und $T = \vartheta +$ so erhalten wir

$$3\varphi = b + \frac{R(\vartheta + 273)}{\pi}, \qquad 3\varphi^2 = \frac{a}{\pi}, \qquad \varphi^3 = \frac{a}{}$$

woraus sich leicht ergiebt:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= 3b \\ \pi &= \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \\ 273 + \vartheta &= \frac{8}{27}\frac{a}{bR} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots$$

Dieselben Werte erhalten wir, wenn wir die Gleichung (5) und die Gleichungen $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ nach v, p und T auflösen. Substituiert man $R = \alpha R' = \alpha\,(1 + a)\,(1 - b)$, wo $\alpha = 1:273$ ist, siehe S. 800, so ergiebt sich

$$1 + \alpha \vartheta = \frac{8\,a}{27\,b\,(1 + a)\,(1 - b)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13, a)$$

Wir werden weiter unten sehen, welche physikalische Bedeutung dem Punkte K zukommt.

Bei $t > \vartheta$ haben wir nur eine reelle Wurzel; bei $t < \vartheta$ sind alle drei Wurzeln reell und die Isotherme nimmt die Form der Kurve $GHLM$ an. Wenn man jedoch eine Isotherme für eine solche Temperatur t, auf Versuche gestützt, konstruiert, so ergiebt sich folgendes: Bei grofsen v und kleinen p befindet sich die Substanz in dampfförmigem Zustande; bei Verminderung von v erhalten wir den Teil Mb der Kurve $MLHG$, den wir als theoretische Isotherme bezeichnen wollen. Im Punkte b beginnt die Verflüssigung; eine weitere Verminderung von v erfolgt bei konstantem p, d. h. die Isotherme ist die Gerade bca. Im Punkte a hat sich die gesamte Masse der Substanz verflüssigt; eine weitere Verminderung des Volumens erfolgt längs der Isotherme aG, welche dem flüssigen Zustande der Substanz entspricht. Die physikalische Isotherme hat also die Form $GacbM$. James Thomson (1871) wies als erster (noch vor van der Waals) darauf hin, dafs, wenn es möglich wäre, einen ununterbrochenen Übergang der Substanz aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen aufzufinden, d. h. einen solchen isothermischen Übergang, bei dem die Substanz die ganze Zeit über homogen bliebe, die Isotherme die Gestalt der Kurve $GHLM$ haben müfste. Ein derartiger Übergang hat sich jedoch bis jetzt nicht verwirklichen lassen; der Zweig HL bezeichnet denjenigen Zustand der Substanz, bei welchem dem gröfseren Drucke das gröfsere Volumen entspricht (bei $T = Const$); ein solcher Zustand kann nur ein labiler sein.

Maxwell und Clausius haben gezeigt, durch welche zwei Punkte a und b der theoretischen Isotherme die Gerade acb durchgehen mufs. Ihr Ideengang war folgender: Liefse sich der Übergang $aHcLb$ verwirklichen, so könnten wir einen isothermischen umkehrbaren Kreisprozefs $aHcLbca$, für welchen $\int \frac{dQ}{T} = 0$ wäre, vollziehen. Es ist jedoch $T = Const$, folglich $\int dQ = 0$; hieraus folgt, dafs auch die von der Kurve $aHcLbca$ umgrenzte Fläche gleich Null ist, oder dafs die Flächen $aHca$ und $cLbc$ einander geometrisch gleich sind. Hieraus folgt, dafs die Flächen $SacbT$ und $SaHcLbT$ einander gleich sind. Es ist jedoch $OL = s$ und $OT = \sigma$, wo, wie auch früher,

s und σ die specifischen Volumina der Flüssigkeit und des Dampfes sind. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichung von Maxwell-Clausius:

$$p(\sigma - s) = \int_s^\sigma p\,d\,v \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

in der die Integration längs der theoretischen Isotherme ausgeführt werden mufs. Planck gab eine andere Ableitung der Formel (14). Substituiert man in (14) den Ausdruck für p aus der Gleichung von van der Waals, siehe (5) S. 801, so erhält man

$$p(\sigma - s) = R\,T\,lg\,\frac{\sigma - b}{s - b} + a\left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Da die Punkte $a\,(s, p)$ und $b\,(\sigma, p)$ auf der theoretischen Isotherme (5) liegen, so müssen wir haben

$$\left.\begin{aligned} p &= \frac{R\,T}{\sigma - b} - \frac{a}{\sigma^2} \\ p &= \frac{R\,T}{s - b} - \frac{a}{s^2} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Aus den drei Gleichungen (15) und (16), welche bei gegebenen R, a und b schwierig zu lösen sind, ergeben sich die Spannkraft p des gesättigten Dampfes und die specifischen Volumina s und σ der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes als Funktionen der Temperatur. Die Formel (25, c), S. 666, ergiebt dann auch die latente Verdampfungswärme ϱ als Funktion der Temperatur. Somit können die Gröfsen p, s, σ und ϱ für ein gegebenes T berechnet werden, wenn die Zustandsgleichung der Substanz bekannt ist.

Freiherr v. Hirsch (1899) hat die Gleichungen (14) und (16) benutzt, um aus den durch Messung gefundenen Werten von s und σ die Gröfsen a und b zu berechnen. Durch Einsetzen von (16) in (14), Ausführung der Integration und Benutzung von (3) erhält er für b die transcendente Gleichung:

$$(\sigma - b)\,(s - b)\,lg\,\frac{s - b}{\sigma - b} = \frac{2\,s\,\sigma\,(s - \sigma)}{s + \sigma} - (s - \sigma)\,b,$$

deren Wurzel er auf bekannte Weise durch graphische Konstruktion findet. Der Wert von a berechnet sich dann aus der Gleichung:

$$a = \frac{R\,T\,s^2\,\sigma^2}{(s - b)\,(\sigma - b)\,(s + \sigma)}.$$

Er findet für Toluol (200° bis 270°), Ortho-, Para- und Metaxylol (190° bis 270°) und einige organische Säuren, dafs mit steigender Temperatur b wächst, a dagegen kleiner wird. Die „Konstanten" der Gleichung (3) sind also in Wirklichkeit nicht genau konstant.

Weiter unten werden wir einige Versuche besprechen, welche darauf gerichtet waren, die durch die Kurve $aHcLb$ bezeichneten Zustände der Substanz, wenn auch nur teilweise, zu verwirklichen.

Die Formel von van der Waals soll, wie aus dem vorhergehenden ersichtlich ist, sich in gleicher Weise sowohl auf den dampfförmigen, als auch auf den flüssigen Zustand der Substanz beziehen. Untersuchungen von Nadeshdin, Grimaldi u. a. haben jedoch gezeigt, dafs die Zustandsgleichung einer Flüssigkeit nicht allgemein durch die Formel von van der Waals ausgedrückt werden kann, welche, wie bereits erwähnt wurde, bei $v < 2b$ aufhört richtig zu sein. Konowalow zeigte, dafs man aus der Gleichung von van der Waals die von Mendelejew (siehe S. 144) vorgeschlagene Formel für die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten ableiten kann, wenn man die Arbeit des äufseren Druckes bei der Volumenänderung einer Flüssigkeit vernachlässigt.

Eine Zustandsgleichung, durch welche drei Veränderliche zu einander in Beziehung gesetzt werden, stellt allgemein die Gleichung einer gewissen Fläche, welche als thermodynamische Fläche bezeichnet wird, dar. Gibbs wies als erster auf die Vorzüge einer solchen Fläche in dem Falle hin, wenn man als Veränderliche das Volumen v, die Energie ε und die Entropie η annimmt. Goldhammer untersuchte diese Fläche ausführlich für H_2O, d. h. für Wasser und Dampf, indem er dabei von der Gleichung von van der Waals ausging, in welche ε und η statt p und T eingeführt waren. Eine ähnliche Untersuchung hat Boynton (1901) veröffentlicht.

Van der Waals verallgemeinerte (1890) seine Formel für den Fall eines aus mehreren Gasen bestehenden Gemisches. Wir beschränken uns auf den Hinweis, dafs Korteweg, Bluemcke, Dan. Berthelot, Kuenen, Verschaffelt u. a. diese verallgemeinerte Formel von van der Waals theoretisch und experimentell untersucht haben; besonders ausführlich wurde diese Frage dann von van der Waals (1900) im zweiten Teil von „Die Kontinuität u. s. w.“ behandelt.

§ 5. Formeln von Clausius u. a. Wir haben bereits erwähnt, dafs der in der Formel von van der Waals vorkommende Koeffizient a bei steigender Temperatur offenbar abnimmt. Clausius (1880) nahm an, er sei umgekehrt proportional der absoluten Temperatur T; zugleich führte er noch eine neue, vierte Konstante ein, indem er $v + c$ für v im letzten Gliede der Formel (5), S. 801, substituierte. Auf diese Weise erhielt er seine erste Formel:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{T(v + c)^2} \quad \ldots \ldots \quad (17)$$

Später (1881) gestaltete **Clausius** diese Gleichung noch komplizierter und blieb bei der **zweiten** Formel

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + c)^2} \quad \ldots \ldots \quad (18)$$

welche fünf Konstanten, R, b, A, B und c enthält. Diese Formel läſst sich theoretisch nicht begründen und ist daher als eine empirische zu betrachten.

Die **Isothermen**, deren Gleichung man erhält, wenn man in (17) $T = Const$ setzt, haben im allgemeinen denselben Charakter, wie die auf S. 804 (s. Fig. 223) betrachteten Isothermen von **van der Waals**. Bei sehr groſsen T erhalten wir Hyperbeln $p(v - b) = RT$. Bei kleineren T nehmen die Isothermen die Gestalt der Kurve CD in Fig. 223 an. Bei einem gewissen $T = \vartheta + 273$ ergiebt sich eine Kurve von der Gestalt ED mit dem Punkte K, in welchem $d^2p : dv^2 = 0$ und die Tangente parallel der Abscissenachse ist. Die Koordinaten $v = \varphi$ und $p = \pi$ des Punktes K, sowie die Gröſse ϑ erhalten wir nach derselben Methode, welche wir auf S. 804 anwandten. Setzen wir der Bequemlichkeit wegen $v + c = V$, und $b + c = B$, so erhält die erste Gleichung von **Clausius** folgendes Aussehen

$$V^3 - \left(B + \frac{RT}{p}\right) V^2 + \frac{a}{pT} V - \frac{aB}{pT} = 0.$$

Bezeichnet man die Wurzeln dieser Gleichung mit V_1, V_2 und V_3, so erhält man

$$V_1 + V_2 + V_3 = B + \frac{RT}{p}; \qquad V_1 V_2 + V_2 V_3 + V_1 V_3 = \frac{a}{pT};$$

$$V_1 V_2 V_3 = \frac{aB}{pT}.$$

Setzen wir $V_1 = V_2 = V_3 = \varphi + c$, $T = \vartheta + 273$ und $p = \pi$, so ergiebt sich

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= 3b + 2c \\ \pi^2 &= \frac{1}{216} \frac{aR}{(b + c)^3} \\ (273 + \vartheta)^2 &= \frac{8}{27} \frac{a}{R(b + c)} \end{aligned}\right\} \quad \ldots \ldots \quad (19)$$

$$\pi = \frac{R(\vartheta + 273)}{8(b + c)} \quad \ldots \ldots \quad (19, a)$$

Dieselben Werte erhalten wir auf eine andere Weise, wenn wir $T = \vartheta + 273$, $v = \varphi$ und $p = \pi$ in der Gleichung (17) und ebenso in den Gleichungen $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$ und $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ substituieren, und diese

drei Gleichungen nach ϑ, φ und π auflösen. Ist $t < \vartheta$, so hat die Gleichung (17) drei reelle Wurzeln; die **theoretische** Isotherme (siehe S. 805) hat die Gestalt der Kurve $FEDCBAH$ (Fig. 224), während die **physikalische Isotherme** die Gestalt $FECAH$ hat. Der Teil FE entspricht dem **flüssigen** Zustande, die Gerade EA der Verdampfung, und der Teil AH dem dampfförmigen Zustande der Substanz. In E ist das Volumen $v = s$, in A haben wir $v = \sigma$. Die Flächen $EDCE$ und $CBAC$ müssen einander gleich sein und folglich mufs die Gleichung (14) von **Maxwell-Clausius** auch in diesem Falle zutreffen. Substituieren wir unter dem Integralzeichen für p seinen Wert (17), so erhalten wir

Fig. 224.

$$p(\sigma - s) = RT\lg\frac{\sigma - b}{s - b} - \frac{a}{T}\left(\frac{1}{s + c} - \frac{1}{\sigma + c}\right) \quad . \quad (20)$$

Fügt man die beiden Gleichungen

$$p = \frac{RT}{s - b} - \frac{a}{T(s + c)^2} = \frac{RT}{\sigma - b} - \frac{a}{T(\sigma + c)^2} \quad . \quad (21)$$

hinzu, durch welche ausgedrückt wird, dafs die Punkte E und A auf der theoretischen Isotherme liegen, so erhält man drei Gleichungen zur Bestimmung der Spannkraft p, des specifischen Volumens σ des **gesättigten** Dampfes und des specifischen Volumens s der Flüssigkeit, und ferner, auf Grundlage von (25, c), auch die latente Verdampfungswärme ϱ als Funktionen der Temperatur. **Clausius** und **Planck** zeigten, wie die Gleichungen (20) und (21) gelöst werden können.

Wir sahen, dafs für ein jedes gegebene T das Produkt pv ein Minimum haben mufs (S. 802). Multipliziert man (17) mit v und setzt das Differential nach v gleich Null, so erhält man die Gleichung

$$bRT^2(v + c)^3 = a(v - c)(v - b)^2,$$

deren reelle Wurzel denjenigen Wert des Volumens v bestimmt, bei welchem auf der Isotherme $T = Const$ das Produkt pv den kleinsten Wert hat.

Es ist interessant, dafs man bei grofsen v die Gleichung von Joule und Thomson, siehe (23), S. 549, aus der Gleichung von Clausius erhält, wenn man einige Kürzungen vornimmt. Vernachlässigt man in (17) die Gröfsen b und c im Vergleich mit v und multipliziert die ganze Gleichung mit $v : p$, so erhält man

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{a}{vpT}.$$

Im Zusatzgliede kann man $vp = RT$ substituieren; man erhält dann

$$pv = RT - \frac{ap}{RT^2},$$

d. h. die Gleichung von Joule und Thomson.

Clausius nahm an, dafs seine erste Gleichung (17) als Zustandsgleichung für Kohlensäuregas gelten kann. Die Beobachtungen von Andrews, von denen weiter unten die Rede sein wird, führten ihn zu folgenden Werten der Gröfsen R, a, b und c (für CO_2), welche wir in verschiedenen Einheiten wiedergeben, die bei Anführung dieser Zahlen nicht immer angegeben werden; das Gewicht des Gases beträgt ein Kilogramm.

1. p in Kilogramm pro Quadratmeter, v in Kubikmetern:

$R = 19{,}273$, $b = 0{,}000\,426$, $a = 5533$, $c = 0{,}000\,494$.

2. p in Atmosphären, v in Kubikmetern:

$R = 0{,}001\,865$, $b = 0{,}000\,426$, $a = 0{,}535\,469$, $c = 0{,}000\,494$.

3. p in Atmosphären, $v = 1$ bei 0^0 und $p = 1$ Atmosphäre.

$R = 0{,}003\,688$, $b = 0{,}000\,843$, $a = 2{,}0935$, $c = 0{,}000\,977$.

Der letztere Wert von R ist für alle Gase gleich. Bluemcke berechnete eine Tabelle für p bei verschiedenen v und T auf Grundlage der letzten Zahlen. Stoletow fand in ihr einige Fehler und lieferte eine neue Zeichnung der theoretischen Isothermen für CO_2 nach Clausius. Sarrau berechnete auf Grundlage der Versuche von Amagat die Gröfsen b, a und c (drittes System der Einheiten) für H_2, N_2, O_2, CH_4, C_2H_4 und CO_2. Fitzgerald wandte die Clausiussche Formel auf die von Ramsay und Young mit Alkoholdämpfen angestellten Versuche an.

Auf Dämpfe von Äther, Wasser u. s. w. wandte Clausius seine zweite Formel an; er findet folgende Zahlenwerte für die Konstanten (erstes System der Einheiten):

	R	b	A	B	c	n
Äther . . .	1,4318	0,001 088	15,607	0,004 496 4	0,000 647 6	1,192 33
Wasser . .	47,05	0,000 754	45,17	0,007 37	0,001 815	1,24

Manaira findet auf Grundlage der Versuche von Battelli (S. 736) für Wasserdämpfe: $R = 47{,}05$, $b = 0{,}000\,842\,16$, $A = 34{,}38$, $B = 0{,}004\,465$, $c = 0{,}001\,021\,34$, $n = 1{,}249\,62$.

Wir haben die von van der Waals und von Clausius vorgeschlagenen Zustandsgleichungen recht ausführlich besprochen. Aufser diesen Gleichungen existiert noch eine sehr grofse Anzahl anderer, welche von verschiedenen Forschern vorgeschlagen wurden. Wir gehen nicht näher darauf ein, auf welchem Wege man zu diesen Gleichungen gelangt ist und wollen uns auch nicht mit der Analyse derselben befassen; wir halten es jedoch nicht für unnütz, eine, wenn auch durchaus nicht vollständige Übersicht dieser Formeln zu geben. Zustandsgleichungen, welche sich nur auf Flüssigkeiten beziehen, führen wir nicht an.

Van der Waals . $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$ . . . . . . (22)

Clausius, I . . $\left(p + \frac{a}{T(v + c)^2}\right)(v - b) = RT$ . . . (23)

Clausius, II . . $\left(p + \frac{AT^{-n} - B}{(v + c)^2}\right)(v - b) = RT$ . . (24)

Hirn, I . . . . $(p + a)(v - b) = RT$ . . . . . . (25)

Diese Formel ist noch vor van der Waals vorgeschlagen worden.

Hirn, II und Gustav Schmidt . $pv = BT - Cv^{-n}$ . . (25, a)

Diese Formel sollte sich auf Wasserdämpfe beziehen.

Kammerlingh-Onnes . $\left(p + \frac{a}{v^2}\right) v\,\psi(b, v) = RT$ . . . . (26)

$\psi(b, v)$ ist eine nach Potenzen der Gröfse $\frac{b}{v}$ zerlegbare Funktion.

Amagat . . $p(v-\alpha) = \varphi(v)\left[T - \frac{M(v - \alpha)}{v^m + a v^{m-1}} + \cdots\right]$. (27)

Violi . . . $\left[p + \frac{a}{2[v(1-b)(1-\alpha t)]^2}\right] v(1 - b) = RT$ (28)

Tait . . . $p(v - \beta) = RT - \frac{A}{v - \gamma} + \frac{E}{v - \alpha}$ . . . (29)

Rankine, Thomson und Joule . $pv = RT - \frac{\alpha}{Tv}$ . . . (30)

Dupré . . . . $p(v + c) = RT$ . . . (31)

Reye . . . . $p[v - (\alpha T + \beta)] = RT$ . . . . (32)

Recknagel . . . . $pv = RT\left[1 - \frac{C(1 + \alpha t)}{4 M_t}\right]$ . . . (33)

Diese Gleichung gilt für CO_2; M_t ist die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei t^0.

Gouilly, Bertrand. $(p + a)(v + b) + cT = 0$ . . . . (34)
Bertrand . . . . $pv = R(T + \mu)$ . . . . (35)
Zeuner, Ledoux . $pv = BT - Cp^n$ . . . . (36)

Die folgenden vier Gleichungen sind Abänderungen der Gleichung von Clausius:

Sarrau . . . $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{Ca^{-T}}{(v + c)^2}$ . . . . (37)

Jäger . . . $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{Ce^{-\frac{a}{T}}}{T(v + c)^2}$ . . . . (38)

Battelli . . $p = \frac{RT}{v - b} - \frac{mT^{-\mu} + nT^{-\nu}}{(v + \beta)^2}$ . . . . . . (39)

Siehe (2), S. 795.

Schiller . . $\left[p + \frac{\lambda + \mu p}{T(v + \beta)^2}\right](v - \gamma T) = RT$ . . . (40)

Sutherland . $pv = RT\left(\frac{1 + \frac{k}{2}}{v - \frac{k}{2}}\right) - \frac{b}{v}$ . . . . (41)

Antoine . . $lg\, pv = \frac{A}{B + t}$ . . . . (42)

Andrews . . $v(1 - pv) = A$ . . . . (43)

In dieser Gleichung ist A von T abhängig; die Gleichung bezieht sich auf CO_2.

Ritter, für H_2O . . $pv = BT - \frac{C}{pv^n}$ . . . . (44)

Guldberg . . . . $pv = BT - Cp^\alpha - Dv^\beta$ . . . . (45)

Hier ist $\beta = \frac{\alpha}{\alpha - 1}$.

Van der Waals und H. A. Lorentz leiteten die theoretische Formel ab:

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v}\left\{1 + \frac{b}{v} + \alpha_1\left(\frac{b}{v}\right)^2 + \alpha_2\left(\frac{b}{v}\right)^3 + \cdots\right\} \quad (45, a)$$

Hier sind α_1, α_2 u. s. w. positive Zahlen; van der Waals findet $\alpha_1 = \frac{17}{32}$, G. Jäger und Boltzmann $\alpha_1 = \frac{5}{8}$; für α_2 findet Boltzmann den Wert 0,287.

Dieterici . . . . $p(v - b) = RTe^{-\frac{c}{RTv}}$ . . . . . (45, b)

Van Laar . . . . $pv = RT\left[1 - \frac{\beta e^{\frac{\alpha}{RT}} - \gamma}{v}\right]$ . . (45, c)

Starkweather . . $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{A}{Tv^{\frac{3}{2}}(v^{\frac{1}{2}} + \gamma)}$ . . . (45,d)

Boltzmann u. Mache $\left(p + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b + \frac{c}{v^2 + d}\right) = RT$ (45,e)

Reinganum . . .

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b)^4 = RTv^3 \quad . \quad . \quad (45,f)$$

$$\left(p + \frac{a(T)}{v^2}\right)(v - be^{\frac{c}{T}}) = RT \quad . \quad (45,g)$$

Hier bedeutet $a(T)$ eine Funktion von T.

Rose-Innes und Young

$$pv = RT\left\{1 + \frac{c}{v + k - gv^{-2}}\right\} - \frac{l}{v+k} \quad . \quad . \quad (45,h)$$

Amagat

$$\left\{p + \frac{v - \left[a + m(v-b) + \frac{c}{v-b}\right]T}{kv^{2,85} - \alpha + n\sqrt{(v-\beta)^2 + d^2}}\right\} v = RT \quad . \quad (45,i)$$

Göbel . . . $p = \frac{RT}{v - b_0 + b_1 p} - \frac{a}{(v-\alpha)^2}$ . . . (45,k)

Weitere Gleichungen wurden von Brillouin, G. Schmidt, Thiesen (1885), Lagrange, Tumlirz, Callendar, Kamerlingh-Onnes u. a. vorgeschlagen. Eine kritische Analyse von verschiedenen Gleichungen gab Thiesen (1897).

§ 6. Kritische Temperatur und kritischer Zustand. Wir hatten schon mehrfach Veranlassung, von der kritischen Temperatur, welche wir mit dem Buchstaben ϑ bezeichnen, zu reden. Zuerst wiesen wir auf sie in Bd. I hin und wir erwähnten sie häufig in diesem Bande. Wir definierten sie in der Weise, dafs sich die Substanz bei jeder Temperatur $t > \vartheta$ nur im gasförmigen Zustande befinden kann, aus welchem sie, wie hoch der Druck auch sein mag, in den flüssigen Zustand nicht übergeht. Wir gehen nun auf die nähere Besprechung der hierauf bezüglichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen ein.

Wir wollen zuerst die sozusagen althergebrachten und bis jetzt wohl noch am meisten verbreiteten Ansichten über das Wesen des kritischen Zustandes auseinandersetzen. Die bedeutend abweichenden Ansichten einer Reihe von Forschern (De Heen, Galizin, I. Traube und anderen) werden wir erst im nächsten Paragraphen kennen lernen.

Ist $t < \vartheta$, so wird bei der isothermischen Kompression bei einem gewissen Druck $p = P$ das Volumen $v = \sigma$, d. h. man erhält gesättigten Dampf. Bei weiterer Verminderung des Volumens bleibt der Druck P konstant und zugleich geht ein Teil der Substanz in den flüssigen Zustand über. Sobald das Volumen $v = s$ wird, haben wir nur Flüssigkeit. Je höher t ist, desto höher ist der Druck P und desto geringer das Volumen σ des gesättigten Dampfes; das Volumen s jedoch nimmt mit steigendem t zu, ungeachtet der Zunahme des Druckes. Hieraus folgt, dafs mit der Zunahme von t die Differenz $\sigma - s$, d. h. derjenige geradlinige Teil der physikalischen Isotherme, z. B. von der Form $p = f(v)$, abnimmt, welcher dem allmählichen Übergange der gesamten Masse der Substanz aus dem dampfförmigen Zustande in den flüssigen entspricht. Wenn t sich ϑ nähert, so nähert sich die Differenz $\sigma - s$ Null, d. h. die Volumina σ und s streben einem gemeinsamen Grenzwerte zu, welchen wir mit φ bezeichnen; zu gleicher Zeit strebt der Druck P einem bestimmten Werte zu, den wir mit π bezeichnen wollen. Es beweist dieses, dafs auf der Isotherme $p = f(v)$, welche dem Werte $T = \vartheta + 273$ entspricht, ein besonderer Punkt vorhanden ist, dessen Koordinaten $v = \varphi$ und $p = \pi$ seien; derselbe entspricht einem Zustande der Substanz, bei dem der flüssige und der dampfförmige Zustand gewissermafsen zusammenfliefsen, die Volumina σ und s also identisch werden. Bei äufserst geringer Temperaturerniedrigung wird bereits sowohl der dampfförmige als auch der flüssige Zustand der Substanz möglich. Der besondere Zustand, welcher durch die Gröfsen $t = \vartheta$, $v = \varphi$, $p = \pi$ bestimmt wird, wird als kritischer Zustand der Substanz bezeichnet; φ wird als kritisches Volumen, π als kritischer Druck bezeichnet. Wenn die Substanz die kritische Temperatur ϑ besitzt, so bedeutet dies noch nicht, dafs sie sich im kritischen Zustande befindet, welcher durch ein genau definiertes Volumen φ und durch einen der Temperatur ϑ und dem Volumen φ entsprechenden Druck π gekennzeichnet wird. Aus dem vorhergehenden erhellt, dafs der kritische Druck π der gröfste Druck ist, unter dem sich gesättigter Dampf befinden kann.

Wenden wir uns zunächst zu der Geschichte der Entdeckung des kritischen Zustandes.

Die ersten hierauf bezüglichen Untersuchungen wurden von Cagniard de la Tour (1822) angestellt. Er erwärmte Flüssigkeiten in zugeschmolzenen Glasröhren, wobei die Flüssigkeit zuerst die Hälfte des Rohres einnahm, während die andere Hälfte nur Dämpfe derselben Flüssigkeit enthielt. Er bemerkte, dafs bei einer gewissen Temperatur t die Flüssigkeit verschwand, indem sie sich vollständig in Dampf verwandelte. Zur Bestimmung des Druckes p des Dampfes in diesem Momente benutzte er den in Fig. 225 abgebildeten Apparat. Das

Rohr AB enthält die zu untersuchende Flüssigkeit; das Rohr BCD und ein Teil des Rohres DE sind mit Quecksilber gefüllt, über welchem sich Luft befindet, so dafs das oben geschlossene Rohr DE als Manometer dient. Indem er den ganzen Apparat erwärmte, konnte er die Temperatur t und den Druck p bestimmen; für Äther fand er $t = 175^0$,

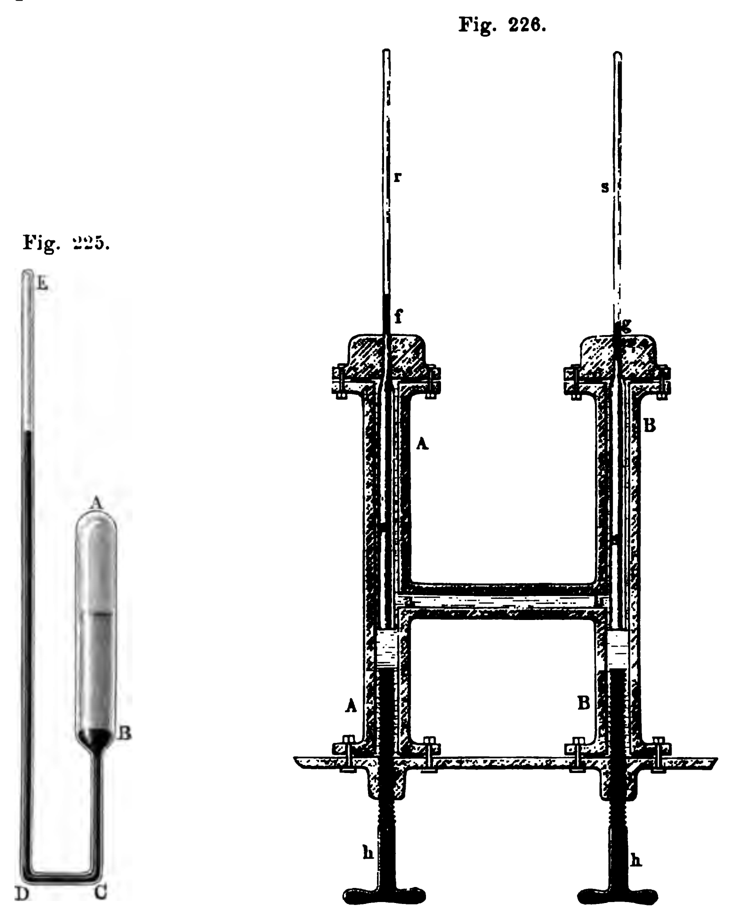


Fig. 225.

Fig. 226.

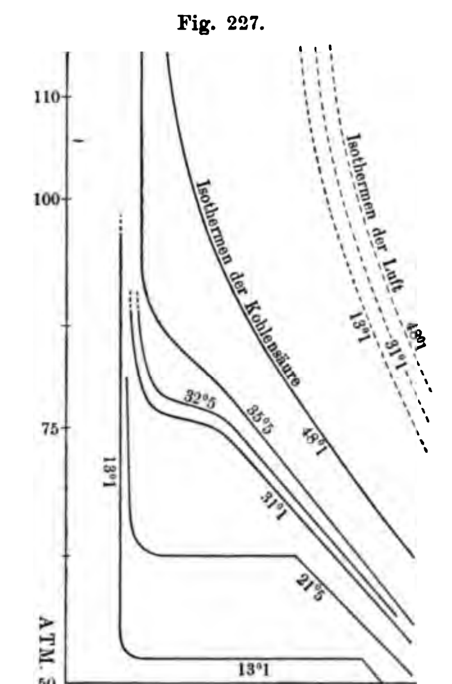
$p = 38$ Atm., für Schwefelkohlenstoff $t = 254^0$, $p = 71$ Atm., für Alkohol $t = 248^0$, $p = 119$ Atm. und für Wasser $t = 362^0$. Ähnliche Bestimmungen führte Drion (1859) für Chloräthyl, C_2H_5Cl ($t = 184^0$), Schwefligsäureanhydrid, SO_2 ($t = 157^0$) und Äther, $C_4H_{10}O$ ($t = 190.5^0$) aus. Schon früher wies Thilorier nach, dafs flüssige CO_2 sich bei der Erwärmung von 0^0 auf 30^0 viermal stärker ausdehnt, als sich innerhalb derselben Temperaturgrenzen Gase ausdehnen. Die ersten, welche auf die grofse Bedeutung der Versuche von Cagniard

de la Tour hinwiesen, waren Faraday (1848) und Mendelejew (1860), welcher die Temperatur, bei der die Flüssigkeit verschwand, als absoluten Siedepunkt bezeichnete.

Die wahre Bedeutung der von Cagniard de la Tour entdeckten Erscheinung wurde durch die berühmten, mit Kohlensäureanhydrid angestellten Versuche von Andrews (1869) klargestellt. Der von Andrews zu diesem Zwecke benutzte Apparat ist in Fig. 226 abgebildet. Er bestand aus zwei dickwandigen Kupferröhren AA und BB, welche durch das Rohr ab miteinander verbunden waren; alle drei Röhren waren mit Wasser gefüllt. In diese waren oben geschlossene, unten sich erweiternde Röhren rr und ss eingeführt; die Röhre rr enthielt im oberen Teile das zu untersuchende Gas, die Röhre ss dagegen Luft. Die Quecksilbersäulen f und g trennten die Gase vom Wasser. Die Schrauben h und h dienten zur Kompression des Wassers, welches hierbei in die Röhren r und s stieg. Die Röhre s diente als Manometer zur Bestimmung desjenigen allgemeinen Druckes, welcher sich schliefslich im Apparate einstellte. Die Röhren r und s waren sorgfältig kalibriert, so dafs das von der in s befindlichen Substanz eingenommene Volumen v stets genau bestimmt werden konnte. Indem Andrews den ganzen Apparat bis zu einer bestimmten Temperatur t, welche konstant gehalten wurde, erwärmte, änderte er allmählich den Druck p, wobei sich auch das Volumen v der Substanz in der Röhre s änderte. Indem Andrews die Gröfsen p und v bestimmte, konnte er Isothermen konstruieren, welche verschiedenen Temperaturen t, und zwar $t = 13{,}1^0$, $21{,}5^0$, $31{,}1^0$, $32{,}5^0$, $35{,}5^0$ und $48{,}1^0$, entsprachen. Die von Andrews für CO_2 erhaltenen Isothermen sind in Fig. 227 abgebildet, in welcher die Isothermen für Luft (gleichseitige Hyperbeln) durch punktierte Linien gleichfalls dargestellt sind. Die Isotherme $48{,}1^0$ für CO_2 erinnert ihrem allgemeinen Charakter nach an die Luftisothermen. Mit abnehmendem t ändert sich allmählich der Charakter der Isothermen; bei $t = 13{,}1^0$ und $t = 21{,}5^0$ enthalten die Isothermen der Kohlensäure geradlinige Abschnitte, welche der Periode des allmählichen Überganges der Substanz aus dem dampfförmigen Zustande in den flüssigen entsprechen. Der geradlinige Abschnitt wird desto kürzer, je gröfser t wird; in der Isotherme $31{,}1^0$ ist er offenbar bereits verschwunden. Andrews fand, dafs dieser Abschnitt bei der Isotherme $30{,}92^0$ verschwindet und bezeichnete diese Temperatur ϑ als kritische Temperatur. Derjenige Punkt dieser Isotherme, welchem die Endpunkte der geradlinigen Abschnitte der Isothermen bei zunehmendem t zustreben, bestimmt den kritischen Druck π und das kritische Volumen φ, wie überhaupt den kritischen Zustand der Substanz. Die kritische Temperatur kann zur Formulierung des Unterschiedes zwischen Gas und Dampf verwandt werden. Ist die Temperatur t einer Substanz höher als die kritische ϑ, so

kann man sie als Gas bezeichnen (welches sich nicht verflüssigen läfst, wie hoch der Druck auch sein mag); ist die Temperatur dagegen niedriger als ϑ, so kann die Substanz als Dampf bezeichnet werden.

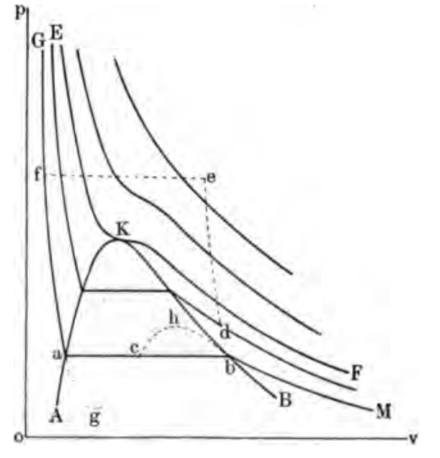
Fig. 227.



In Fig. 228 sind die Isothermen von Andrews nochmals dargestellt; die Linie EKF entspricht der kritischen Temperatur ϑ; bei $t < \vartheta$ haben wir Isothermen von der Gestalt $GabM$, deren geradliniger Abschnitt ab dem Übergange aus dem flüssigen Zustande in den dampfförmigen und umgekehrt entspricht. Durch die Endpunkte der geradlinigen Abschnitte der Isothermen ist eine Kurve AKB durchgelegt; der Abschnitt AK derselben entspricht den Volumen s der Flüssigkeit, der Abschnitt KB den Volumen σ des gesättigten Dampfes. Die Kurven AKB und EKF haben im Punkte K eine gemeinsame Tangente, welche als Grenzwert der Sehnen ab der Abscissenachse parallel sein mufs. Hieraus folgt, dafs die Koordinaten der Temperatur ϑ, $v = \varphi$, $p = \pi$ des Punktes K, welcher dem kritischen Zustande entspricht, den Bedingungen

$$f(p, v, t) = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0 \quad . \quad . \quad (46)$$

Fig. 228.



von denen $f(p, v, t)$ die Zustandsgleichung der Substanz ist, genügen müssen. Aufserdem ist im Punkte K

$$\sigma - s = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (47)$$

Zu bemerken ist hierbei, daſs bereits für eine Temperatur t, welche wenig niedriger ist als ϑ, so daſs $\vartheta - t$ eine kleine Gröſse ist, sich eine bedeutende Differenz zwischen σ und s ergiebt. Für CO_2 kann man $\vartheta = 31^0$ setzen. Bei $t = 30^0$ ist $s = 0{,}003714$, $\sigma = 0{,}005513$: hieraus ergiebt sich $\sigma : s = 1{,}485$, d. h. σ ist fast anderthalbmal so groſs als s. Auf die Bedeutung dieses Umstandes hat Stoletow hingewiesen und werden wir später darauf zurückkommen.

Andrews' Lehre vom kritischen Zustande zeigt, daſs es keine feste Grenze zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande giebt, da man von dem einen Zustande zum anderen in solcher Weise übergehen kann, daſs die ganze Masse der Substanz die ganze Zeit hindurch homogen bleibt und dennoch anfänglich zweifellos gasförmig und zum Schluſs ebenso zweifellos flüssig ist. Wir können einen derartigen kontinuierlichen Übergang aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen bewirken, wenn wir das Gas zwingen, eine Reihe von Zuständen durchzumachen, welche durch eine Kurve dargestellt werden, deren Anfangspunkt und Endpunkt sich beispielsweise in d und f (Fig. 228) befinden und die oberhalb den Punkt K umgeht, ohne denjenigen Teil der Ebene, welcher von der Kurve AKB eingeschlossen wird, d. h. denjenigen Teil, dessen Punkte dem nicht homogenen Zustande der Substanz entsprechen, zu berühren. Wir erwärmen ein Gas (oder Dampf) von zweifelloser Homogenität (in d) bei konstantem Volumen bis zu einer Temperatur, welche höher ist als ϑ (Gerade de) und kühlen das Gas sodann bei konstantem Druck so lange ab, bis das Volumen kleiner wird als das kritische Volumen φ (Gerade ef); schlieſslich haben wir im Punkt f eine zweifellos homogene Flüssigkeit. Hierbei läſst sich der Moment des Überganges aus dem einen Zustande in den anderen durch keinerlei Beobachtungsmethoden feststellen. Es besteht also auch nicht die Möglichkeit, die Grenze zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande zu ziehen. Thiesen schlägt daher vor, eine Substanz als in flüssigem oder in gasförmigem Zustande befindlich anzusehen, je nachdem ihre Dichte gröſser oder geringer ist als die Dichte bei dem kritischen Zustande. Bei einer derartigen Definition läſst sich jedoch nicht mehr behaupten, daſs ein Gas bei einer Temperatur, welche höher ist als die kritische, nicht verflüssigt werden kann. Kohlensäuregas bei 35^0 und 3000 Atm. müſste man unter dieser Voraussetzung bereits als Flüssigkeit betrachten. Die durch K (Fig. 228) parallel zur Ordinatenachse aufwärts gehende Gerade würde den flüssigen Zustand (links) vom gasförmigen (rechts) trennen, was äuſserst unbequem wäre.

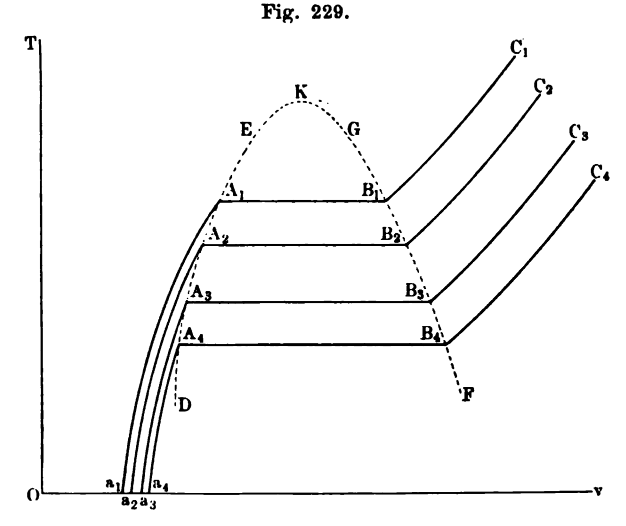
Wählt man als unabhängig Veränderliche das Volumen v und die Temperatur T, so werden die Kurven konstanten Druckes (Isopiesten) die Gestalt $C_1 B_1 A_1 a_1$, $C_2 B_2 A_2 a_2$ u. s. w. (Fig. 229) haben. Die Abschnitte $C_1 B_1$, $C_2 B_2$ u. s. w. beziehen sich auf Dampf, die Isothermen-

isopiesten $B_1 A_1$, $B_2 A_2$ u. s. w. auf ein Gemenge von Dampf und Flüssigkeit und schliefslich die Abschnitte $A_1 a_1$, $A_2 a_2$ auf Flüssigkeit. Die beiden **Grenzkurven** DE und FG treffen in einem Punkte K zusammen, dessen Ordinate die kritische Temperatur ϑ und dessen Abscisse das kritische Volumen φ ist; die Isopieste $p = \pi$ besitzt in K, gemeinsam mit der Grenzkurve, eine der Abscissenachse parallele Tangente.

Wir definierten den kritischen Zustand durch die theoretischen Bedingungen (46) und (47). Von verschiedenen Forschern ist aber der kritische Zustand auch noch auf andere Weise verschiedenartig definiert worden. Von diesen Definitionen wollen wir nun einige näher betrachten.

Avenarius (1870) ging von der theoretischen Voraussetzung aus, dafs bei der kritischen Temperatur die innere latente Ver-

Fig. 229.



dampfungswärme ϱ_i gleich Null sein mufs. Zu diesem Resultate führt auch die Bedingung (47) auf Grundlage des Ausdruckes

$$\varrho = A\,T(\sigma - s)\,\frac{\partial p}{\partial t}$$

für die gesamte latente Verdampfungswärme; bei $\sigma - s = 0$ ist

$$\varrho = 0.$$

Bei der kritischen Temperatur ϑ ist die latente Verdampfungswärme gleich Null. Auf äufsere Arbeit wird bei der Verdampfung die Wärmemenge $\varrho_e = Ap(\sigma - s) = 0$ (S. 670) verwandt; es ist jedoch $\varrho_i = \varrho - \varrho_e$; hieraus folgt, dafs bei der kritischen Temperatur $\varrho = \varrho_e = \varrho_i = 0$ ist. Dieses Resultat der Theorie

wurde von Mathias (1890) bestätigt; er bestimmte die latente Verdampfungswärme ϱ von flüssiger CO_2 und flüssigem N_2O in einem Wasserkalorimeter, dessen Temperatur durch allmähliches Hinzufügen von Schwefelsäure konstant gehalten wurde, wobei eine vorher sorgfältig gemessene Wärmemenge frei wurde. Wir geben hier einige seiner Zahlen für CO_2 wieder:

$t =$	0°	7.25	13.69	16.45	22.4	28.13	30,59	30.82
$\varrho =$	56.25	50.26	42.02	39.92	31.80	19,35	7,26	3,72

Mathias giebt die empirische Formel:

$$\varrho^2 = 118.485\,(31 - t) - 0,4707\,(31 - t)^2,$$

nach welcher $\varrho = 0$ bei $t = \vartheta = 31°$. Für N_2O findet er:

$t =$	5.27°	10.00	18.5	26.2	31,47
$\varrho =$	54.45	52,3	43,65	29,6	20.9

$$\varrho^2 = 131,75\,(36,4 - t) - 0.924\,(36,4 - t)^2.$$

Mathias findet, dafs die Kurve $\varrho = f(t)$ bei $t = \vartheta$ unter einem rechten Winkel mit der Abscissenachse zusammentrifft, d. h., dafs $\frac{d\varrho}{dt} = \infty$ bei $t = \vartheta$. Bakker wies (1897) nach, dafs ein derartiges Resultat von der Theorie vorhergesagt wird.

Mathias hat auch die Wärmekapazitäten C und c von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf bei Temperaturen, welche von der kritischen Temperatur ϑ nicht weit entfernt sind, untersucht. Er findet für SO_2, dafs in der Nähe von $t = \vartheta$ die Wärmekapazität C der Flüssigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, wobei sie bei $t = \vartheta$ offenbar dem Grenzwerte $C = +\infty$ zustrebt. Für die Wärmekapazität c von gesättigtem Dampf (S. 760) erhält er in der Nähe von $t = \vartheta$ negative Werte, welche bei $t = \vartheta$ offenbar dem Grenzwerte $c = -\infty$ zustreben. Wir sahen, dafs bei Temperaturen, welche von den kritischen weit entfernt sind, c sowohl eine positive als auch eine negative Gröfse sein kann, welche jedoch mit steigender Temperatur zunimmt. Das von Mathias erhaltene Resultat beweist, dafs c bei einer gewissen Temperatur ein Maximum erreichen mufs. Für SO_2 ist bei niedrigen Temperaturen $c < 0$; bei 116° ist c gleich Null, bei höheren Temperaturen wird c positiv, erreicht ein Maximum, nimmt hierauf ab, wird bei 132,5° wieder gleich Null und strebt bei $\vartheta = 156°$ dem Grenzwerte $-\infty$ zu.

Wir definierten zuerst die kritische Temperatur ϑ durch die Bedingung $\sigma - s = 0$, und sodann durch die Bedingung $\varrho = 0$. Auf eine dritte Art der Definition hat bereits 1835 Frankenheim und später Mendelejew hingewiesen. Als Frankenheim die Thatsache entdeckte, dafs die Steighöhe der Flüssigkeit in Kapillarröhren und olglich auch die Kapillaritätskonstante a^2 mit steigender Temperatur

abnimmt, sprach er die Vermutung aus, daſs es wahrscheinlich eine Temperatur gäbe, bei welcher $a^2 = 0$ sei, und daſs bei dieser Temperatur die Flüssigkeit als solche zu existieren aufhöre, in ähnlicher Weise, wie Cagniard de la Tour dies beobachtet hatte. Mendelejew sprach zum ersten Male bestimmt die Ansicht aus, daſs bei der kritischen Temperatur ϑ die Kapillaritätskonstante $a^2 = 0$ sei. Diese Vermutung hat sich als vollkommen zutreffend erwiesen, z. B. bei Schwefeläther, für welchen Brunner $a^2 = 5{,}3536 - 0{,}028\,102\,t$ fand. Bei $t = 190{,}5^0$ haben wir $a^2 = 0$; diese Temperatur kommt der von Sajontschewskij gefundenen kritischen Temperatur $\vartheta = 190{,}0^0$ sehr nahe. Wolf und Drion überzeugten sich durch Versuche davon, daſs in der Nähe dieser Temperatur die Steighöhe des Äthers in einer Kapillarröhre gleich Null wird. Ostwald weist auf weitere sieben Flüssigkeiten hin, für welche sich eine ähnliche Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem beobachteten ϑ ergab. Verschaffelt untersuchte die Steighöhe h von flüssiger CO_2 und flüssigem N_2O in Kapillarröhren; für CO_2 ergiebt sich $h = 0$ in der Nähe der kritischen Temperatur (31^0).

Eine vierte Charakteristik des kritischen Zustandes haben wir in Bd. I (innere Reibung der Flüssigkeiten) kennen gelernt. Wir sahen, daſs Grätz (1888) für den Reibungskoeffizienten η reiner Flüssigkeiten, als Funktion der Temperatur t, den Ausdruck

$$\eta = A\,\frac{t_0 - t}{t - t_1}$$

aufgestellt hat; hier sind A und t_1 konstante Zahlen und t_0 die kritische Temperatur. Die kritische Temperatur ist also die, bei welcher die innere Reibung der Flüssigkeit verschwindet oder zum wenigsten den relativ kleinen Wert annimmt, welcher dem Dampfe entspricht.

Es ist leicht nachzuweisen, daſs die Gleichung (47) $\sigma - s = 0$ noch zu folgenden Sätzen führt:

Im kritischen Zustande werden die Entropien S, die freien Energien F, die inneren Energien U und die specifischen Wärmen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf einander gleich.

Einige sonderbare Erscheinungen, die in der Nähe des kritischen Zustandes von Mischungen und Lösungen beobachtet werden, sollen später besprochen werden.

Wir wenden uns nun zu den theoretischen, auf der Zustandsgleichung des Stoffes basierenden Untersuchungen.

Wenn wir die in § 4 und 5 enthaltenen Folgerungen aus den Gleichungen von van der Waals und Clausius mit den Resultaten der Versuche von Andrews, namentlich die Fig. 223, S. 804 und Fig. 228, S. 817 miteinander vergleichen, so sehen wir, daſs die theore-

tischen Isothermen von van der Waals und Clausius ihrer Gestalt nach vollkommen mit den physikalischen Isothermen von Andrews übereinstimmen, wenn $t > \vartheta$ oder $t = \vartheta$ ist. Bei $t < \vartheta$ weichen die theoretischen Isothermen von den physikalischen in dem von der Kurve AKB (Fig. 228) umgrenzten Teile ab; in diesem Teile sind die physikalischen Isothermen geradlinig, die theoretischen dagegen haben die in Fig. 228 durch die punktierte Linie $agchb$ angedeutete Gestalt. Auf S. 805 wurde erwähnt, dafs J. Thomson schon vor van der Waals darauf hingewiesen hat, dafs ein kontinuierlicher isothermischer Übergang des Dampfes in den flüssigen Zustand, wenn sich derselbe verwirklichen liefse, gerade der Form der Kurve $bhcga$ entsprechend erfolgen müsse. Die Kurve EKF in Fig. 223 entspricht der kritischen Temperatur, der Punkt K dem kritischen Zustande. denn wir bestimmten die Koordinaten dieses Punktes dadurch (siehe S. 804 und 808), dafs die Wurzeln v_1, v_2 und v_3 der Gleichung $v = f(p)$ einander gleich werden, oder mit anderen Worten, wir bestimmten die Gröfsen ϑ, φ und π, indem wir die drei Gleichungen $f(p, v, t) = 0$, $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$ auflösten. Durch diese Bedingungen aber wird gerade die kritische Temperatur ϑ, das kritische Volumen φ und der kritische Druck π bestimmt.

Aus dem Gesagten folgt, dafs die Gröfsen (13), S. 804, und (19), S. 808, den kritischen Zustand einer Substanz bestimmen: wählt man die Gleichung von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

so erhält man

$$273 + \vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}, \qquad \varphi = 3b, \qquad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \quad . \quad . \quad (49)$$

Statt der ersten Formel kann man auch schreiben, s. (13, a), S. 805:

$$1 + \alpha\vartheta = \frac{8a}{27b(1 + a)(1 - b)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (49, a)$$

Wählt man dagegen die erste Gleichung von Clausius

$$\left[p + \frac{a}{T(v + c)^2}\right](v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (50)$$

so ist

$$\left.\begin{array}{l} 273 + \vartheta = \sqrt{\frac{8}{27}\frac{a}{R(b + c)}}, \qquad \varphi = 3b + 2c, \\ \pi = \sqrt{\frac{1}{216}\frac{aR}{(b + c)^2}} \end{array}\right\} \quad . \quad . \quad (51)$$

Die Formeln (49) und (51) können zur Berechnung der kritischen Werte benutzt werden, wenn die Zustandsgleichung bekannt ist, d. h. wenn die Gröfsen a, b, R oder a, b, c, R gefunden sind.

Wir haben S. 811 eine grofse Reihe von anderen Zustandsgleichungen angeführt. In vielen Fällen haben diejenigen, welche jene Formeln angaben, auch gezeigt, wie sich die Gröfsen ϑ, φ und π aus den Konstanten der Formeln berechnen lassen.

Van der Waals fand, indem er p durch Atmosphären ausdrückte und $v = 1$ bei 0^0 und $p = 1$ Atm. setzte, für CO_2 die Konstanten $a = 0{,}008\,74$ und $b = 0{,}0023$. Diese Werte ergeben auf Grundlage der Formeln (49): $\vartheta = 32{,}5^0$, $\varphi = 0{,}0069$ und $\pi = 61$ Atm., während Andrews $\vartheta = 30{,}9^0$, $\varphi = 0{,}0066$ und $\pi = 70$ Atm. beobachtet hatte. Wenn wir uns dessen erinnern, dafs van der Waals die Konstanten a und b bestimmt hatte, indem er sich auf Beobachtungen der Kompressibilität der CO_2 stützte, so mufs zugegeben werden, dafs eine derartige Übereinstimmung sehr befriedigend und bemerkenswert ist. Auf S. 802 erwähnten wir, dafs die Gröfse b aus Beobachtungen des kritischen Zustandes der Substanz bestimmt werden kann. In der That ermöglichen die Formeln (49) die Berechnung von a und b, wenn die kritische Temperatur ϑ und der kritische Druck π bekannt sind. Van der Waals selbst benutzte die Jansenschen Bestimmungen der Gröfsen ϑ und π für N_2O und seine eigenen Bestimmungen von ϑ und π für C_2H_4 dazu, um die Konstanten a und b für diese beiden Substanzen zu berechnen. Denselben Weg schlugen Guye und Friderich (1900) in ihrer bereits S. 802 erwähnten Berechnung der Konstanten a und b für 83 Substanzen ein. Bezeichnen wir die absolute kritische Temperatur mit $T_c = 273 + \vartheta$, so ergeben die drei Gleichungen (49) nach Elimination von a und φ für b die Gleichung dritten Grades:

$$b^3 - b^2 + \frac{2184\,\varphi + T_c}{27\,\varphi\,T_c} - \frac{1}{27\,\varphi} = 0.$$

Diese Gleichung giebt die Gröfse b, worauf a aus

$$a = 27\,\varphi\,b^2$$

gefunden wird.

Wir erwähnten, dafs die aus der Clausiusschen Zustandsgleichung erhaltenen Formeln (51) ebenfalls dazu dienen können, die kritischen Werte ϑ, φ und π zu berechnen. Nehmen wir für R, a, b, c die auf S. 810 (dritte Gruppe) gegebenen Zahlenwerte, so erhalten wir für CO_2 die kritischen Werte: $\vartheta = 30{,}996^0$, $\varphi = 0{,}004\,483$, $\pi = 77{,}001$.

An die Formeln (49), in denen wir wiederum $273 + \vartheta = T_c$ setzen, läfst sich eine interessante Folgerung knüpfen, welche zuerst Guye (1890) und dann S. Young (1892) abgeleitet haben. Es ist

$$\pi \varphi = \frac{a}{9b} = \frac{3}{8} R T_c \quad \ldots \ldots \quad (52)$$

Bezeichnen wir durch v_0 dasjenige Volumen, welches der gasförmige Körper einnehmen würde, wenn er bis zu dem kritischen Zustande, d. h. bis zu dem Druck π und der Temperatur T_c die Eigenschaften eines idealen Gases hätte. Es wäre dann

$$\pi v_0 = R T_c.$$

Vergleicht man dies mit (51, a), so erhält man (wir bezeichnen $v_0 : \varphi$ durch k)

$$\varphi = \tfrac{3}{8} v_0 \quad \ldots \ldots \quad (52, a)$$

oder

$$k = \frac{v_0}{\varphi} = \tfrac{8}{3} = 2{,}67 \quad \ldots \ldots \quad (52, b)$$

Aus der van der Waalsschen Gleichung folgt also, dafs das kritische Volumen $\frac{3}{8}$ von dem idealen Volumen v_0 betragen mufs. Dies Resultat wird durch die Beobachtungen nicht bestätigt, wie dies Young und Thomas (1893), Ramsay (1894) und besonders Dieterici (1899—1903) gezeigt haben. Young und Thomas zeigten, dafs für Alkohole k zwischen 4 und 4,5, für Essigsäure sogar $k = 5$ erhalten wird. Ramsay und Young fanden ferner für eine gröfsere Anzahl von Stoffen im Mittel etwa

$$k = \frac{v_0}{\varphi} = 3{,}75 \quad \ldots \ldots \quad (52, c)$$

Dieterici berechnet für

	CO_2	SO_2	C_2H_4	N_2O
$k =$	3,61	3,62	3,42	3,19

Dieterici folgert aus den Beobachtungen, dafs bei allen Stoffen, welche ohne chemische Veränderung (z. B. Polymerisation, Dissociation u. s. w.) in den kritischen Zustand übergeführt werden können, das Verhältnis $k = v_0 : \varphi$ etwa gleich 3,7 sei. Offenbar ist k gleich dem Verhältnis der kritischen Dichte Δ zu der idealen Dichte δ. Nach der van der Waalsschen Formel wäre also

$$\Delta = \tfrac{8}{3} \delta = 2{,}67\, \delta \quad \ldots \ldots \quad (52, d)$$

während die Versuche im Mittel

$$\Delta = 3{,}75\, \delta \quad \ldots \ldots \quad (52, e)$$

ergeben. Heilborn (1891) zeigte zuerst, dafs die Theorie von O. E. Meyer (S. 799)

$$\Delta = \tfrac{8}{3} \sqrt{2}\, \delta = 3{,}77\, \delta \quad \ldots \ldots \quad (52, f)$$

ergiebt. Dieterici bewies, dafs die Formel (45, a) S. 812 zu dem Werte

$$k = 3$$

führt, wenn nur $\alpha_1 > 1$ ist. Ferner zeigte Dieterici, dafs man aus der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^{\frac{5}{3}}}\right)(v - b) = RT$$

die Werte

$$T_c = \frac{15\,ab}{4\,(4\,b)^{\frac{5}{3}}\,R}, \quad \pi = \frac{a}{4\,(4\,b)^{\frac{5}{3}}}, \quad \varphi = 4\,b$$

und hieraus

$$k = \tfrac{15}{4} = 3{,}75$$

erhält. Endlich zeigte er, dafs die von ihm entwickelte Zustandsgleichung (45, b) S. 812

$$k = \tfrac{1}{2}\,e^2 = 3{,}695$$

ergiebt (e die Basis der natürlichen Logarithmen).

Dan. Berthelot (1901) findet für Argon $k = 2{,}71$ und glaubt, dafs einatomige Gase dem theoretischen Werte $k = 2{,}67$ nahe kommen.

Nadeshdin (1887) leitete aus seinen Versuchen den Satz ab, dafs die Gleichung $\varphi = 3\,b$ durch

$$\varphi = 2\,b$$

ersetzt werden müsse, und zu demselben Resultate gelangte Kanonnikow. Eine interessante Formel hat Dan. Berthelot (1899) entwickelt, nämlich

$$M = 11{,}4\; d\,\frac{T_c^2}{\pi\,(2\,T_c - T)} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (52,\mathrm{g})$$

Hier bedeutet M das Molekulargewicht der Substanz, d die Dichte der Flüssigkeit bei der absoluten Temperatur T, während T_c und π die frühere Bedeutung haben; 42 Substanzen ergaben eine Abweichung von höchstens 9 Proz.

Wenden wir uns nochmals der theoretischen Isotherme $agchb$, Fig. 228, S. 817, zu. Bogajewskij nahm an, dafs die physikalische Isotherme abc die Kurve $agchb$ in demjenigen Punkte c schneidet, in welchem diese Kurve einen Wendepunkt hat.

Von grofsem Interesse ist die Frage, ob sich auch nur ein Teil der Kurve $agchb$ realisieren läfst. Den Teil ag der Kurve erhält man leicht; eine überhitzte Flüssigkeit, deren Druck geringer ist als die Spannkraft gesättigten Dampfes bei derselben Temperatur, befindet sich in einem Zustande, welcher den Punkten des Abschnittes ag entspricht. Auf S. 640 sind die entsprechenden Beobachtungen von Dufour erwähnt worden. Der Teil bh der Isotherme entspricht übersättigtem Dampfe. Zahlreiche Versuche weisen darauf hin, dafs der Zustand der Übersättigung thatsächlich möglich sei. R. Helmholtz (Sohn) zeigte, dafs staubfreie und mit Wasserdämpfen gesättigte Luft bei plötzlicher Ausdehnung erkaltet, wobei keine Kondensation

der Dämpfe, sondern ein Zustand der Übersättigung derselben eintritt. Aitken wies auf die Bedeutung hin, welche derartige Erscheinungen in der Natur haben können, z. B. bei der Entstehung von Regengüssen, Gewittern u. dergl. Die Untersuchungen von Wüllner und Grotrian, Ramsay und Young, Battelli u. a. weisen gleichfalls auf die Möglichkeit des übersättigten Zustandes der Dämpfe hin. Der Teil gch der theoretischen Isotherme, welcher den labilen Zuständen der Substanz entspricht, wird sich schwerlich verwirklichen lassen. Preston hat den möglichen Charakter der Substanz im Abschnitte gch der Isotherme aufzuklären versucht; wir gehen auf diese Frage nicht weiter ein.

§ 7. Bestimmungsmethoden der kritischen Konstanten. Es giebt eine ziemlich grofse Anzahl von Methoden, die kritischen Konstanten ϑ (Temperatur, $273 + \vartheta = T_c$), φ (Volumen) und π (Druck) zu bestimmen. Wir betrachten zuerst die rein experimentellen Methoden. Es giebt Methoden, welche alle drei Konstanten, andere, welche nur zwei, und endlich auch solche Methoden, welche nur eine von den Konstanten ergeben.

1. Methode der Untersuchung der Isothermen (Methode von Andrews). Bei konstanter Temperatur t wird eine Reihe zusammengehöriger Werte von p und v bestimmt, so dafs eine Isotherme konstruiert werden kann. Indem man t variiert, erhält man eine Reihe von Isothermen. Diejenige Isotherme, in welcher der geradlinige Abschnitt gerade verschwindet, entspricht der gesuchten Temperatur $t = \vartheta$. Genauer, aber viel weitläufiger ist der folgende Weg, welcher zur Bestimmung der Werte von allen drei kritischen Konstanten führt. Hat man eine Reihe von Isothermen bestimmt, für welche t teils gröfser, teils kleiner ist als ϑ, so sucht man aus den empirisch gefundenen Daten die Zustandsgleichung $f(p, v, t) = 0$ des betreffenden Stoffes, z. B. in einer der S. 811 bis 813 angegebenen Formen, aufzustellen. Die Gleichung (46), S. 817, giebt uns dann die Koordinaten des kritischen Punktes und somit auch die gesuchten kritischen Konstanten. Diese Methode wandten aufser Andrews noch Ramsay und Young, Young, Battelli und Amagat an.

2. Die ältere optische oder Meniskusmethode (Methode von Cagniard de la Tour). Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einer an beiden Enden geschlossenen Glasröhre; derjenige Teil der Röhre, welcher keine Flüssigkeit enthält, ist von Dämpfen derselben Flüssigkeit erfüllt und darf keine merkbaren Spuren von Luft oder einer anderen Beimengung enthalten; die Länge der Röhre beträgt gewöhnlich 30 bis 40 mm, der lichte Durchmesser ungefähr 3 mm, die Dicke der Wandungen gegen 0,7 mm. Die Röhre wird in ein Luftbad gebracht, d. h. in einen Metallkasten mit doppelten oder dreifachen Wänden, in welchem man die Temperatur langsam steigern oder er-

niedrigen kann. Diese wird an einem besonderen Thermometer beobachtet; der Kasten ist mit Glasfenstern versehen, durch welche man die Röhre von weitem durch ein Fernrohr sehen kann. Die Flüssigkeit ist oben von einem deutlich sichtbaren Meniskus begrenzt. Wenn die Temperatur t langsam steigt, so dehnt sich die Flüssigkeit zuerst aus; bei einer gewissen Temperatur $t = t_1$ verschwindet der Meniskus, und die ganze Röhre erscheint mit einer homogenen Substanz, mit Dampf, erfüllt. Erniedrigt man hierauf die Temperatur, so bemerkt man zuerst Streifen, sodann Nebel, in welchem offenbar stürmische Vorgänge stattfinden, und zuletzt wird im unteren Teile der Röhre eine Flüssigkeitssäule sichtbar, welche oben von einem deutlich wahrnehmbaren Meniskus begrenzt ist. Angenommen, es sei t_2 diejenige Temperatur, bei welcher der Meniskus oder die ersten Anzeichen davon, dafs die Substanz nicht mehr homogen ist, sichtbar werden. Man nimmt dann an, dafs $\vartheta = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$ ist.

Gouye hat vorgeschlagen, von oben her auf den Meniskus in schräger Richtung einen Lichtstrahl auffallen zu lassen und mit einem kleinen, schräg nach unten gerichteten Fernrohre die Oberfläche des Meniskus zu beobachten. Man sieht einen leuchtenden Punkt, dessen Verschwinden sich mit grofser Genauigkeit beobachten läfst.

Die hier beschriebene optische Methode ist der Gegenstand heftiger Angriffe geworden, die zu einer umfangreichen Polemik führten. Wir werden darüber weiter unten Genaueres mitteilen.

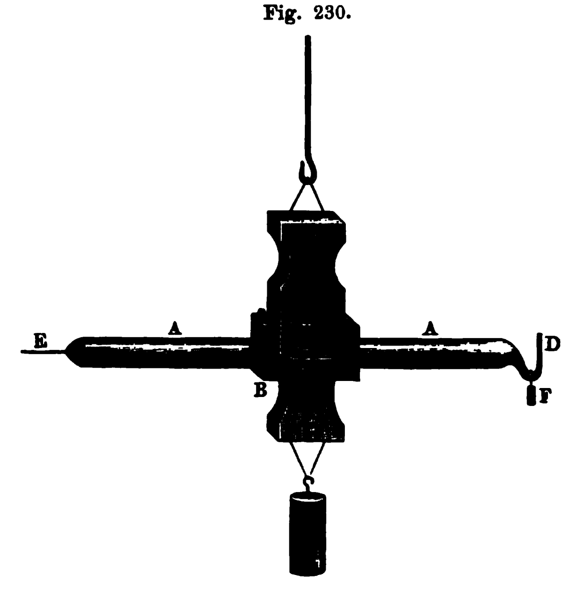
3. Methoden von Avenarius und Sajontschewski. Eine gewisse Verwandtschaft mit der optischen Methode haben die Methoden von Avenarius und Sajontschewski. Den wichtigsten Teil des Apparates bildet auch bei Avenarius eine in einem Luftbade befindliche vertikale Glasröhre, welche die zu untersuchende Substanz in teils flüssigem, teils dampfförmigem Zustande enthält. Diese Röhre bildet aber hier das eine Ende einer langen Röhre, deren mittlerer horizontaler Teil mit Quecksilber gefüllt ist. Das andere, aus mehreren Windungen bestehende Ende ist mit Äther gefüllt und befindet sich in einem zweiten Luftbade. Durch Änderung der Temperatur dieses Bades kann das Volumen der Röhre im ersten Bade beliebig verändert werden. Durch eine Kombination von Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen beider Bäder können die kritische Temperatur ϑ und das kritische Volumen φ gefunden werden.

Sajontschewski verband die im Luftbade befindliche Röhre mit einem Manometer (komprimierte Luft) und konnte aus seinen Beobachtungen die Temperatur ϑ und den kritischen Druck π bestimmen.

4. Methode von Nadeshdin. Der frühzeitig verstorbene talentvolle Forscher Nadeshdin (1887) benutzte den in Fig. 230 abgebildeten Apparat, welchen er als Differentialdensimeter bezeichnete. Die Be-

stimmung der kritischen Temperatur ϑ mit Hülfe dieses Apparates beruht darauf, dafs bei dieser Temperatur die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes einander gleich werden, d. h., dafs die Röhre von einer homogenen Substanz erfüllt erscheint. Der Apparat besteht aus einem Rohre AA (Fig. 230), welches in eine Fassung B eingelassen ist; diese Fassung ist mit einer dreikantigen Achse versehen, auf welcher sie, gleich einem Wagebalken, innerhalb der metallischen Aufhängevorrichtung CC balanciert. Das leere Rohr wird mit Hülfe des Gewichtes F horizontal eingestellt. Ist ein Teil des Rohres mit Flüssigkeit, der übrige Teil dagegen mit gesättigtem Dampfe gefüllt, so nimmt das Rohr eine geneigte Lage ein. Der ganze Apparat wird in ein Luftbad gebracht; sobald die Temperatur im letzteren gleich ϑ wird,

Fig. 230.



stellt sich das Rohr von neuem horizontal ein. Der Vorzug dieser Methode besteht darin, dafs er in solchen Fällen anwendbar ist, wo die zu untersuchende Substanz intensiv gefärbt (Br, J) und der Meniskus daher nicht gut sichtbar ist, oder wo diese Substanz das Glas angreift (Wasser). Diese Methode ist von Radice (1899) benutzt worden, um die kritische Temperatur des Jods zu bestimmen.

5. Methode von Cailletet und Colardeau. Man bringt in ein Gefäfs vom Rauminhalt v die Gewichtsmenge P einer Flüssigkeit, welche dieses Gefäfs zum Teil erfüllt, während der übrige Teil nur Dämpfe dieser Flüssigkeit enthält, und steigert allmählich die Temperatur des Gefäfses, indem man dabei den Druck p in seiner Abhängigkeit von t bei konstantem Volumen v bestimmt. Darauf ändert

man die Flüssigkeitsmenge P, welche jedoch stets gröfser sein mufs als diejenige Substanzmenge, welche das Volumen v bei der kritischen Temperatur ϑ erfüllt; mit anderen Worten: das Volumen v mufs kleiner sein als das kritische Volumen $P\varphi$ der genommenen Flüssigkeitsmenge. So lange $t < \vartheta$ ist, haben wir in unserem Gefäfse Flüssigkeit und gesättigten Dampf, dessen Druck p unabhängig ist von der Flüssigkeitsmenge P. Zieht man in dem Koordinatensystem p und t Kurven $p = f(t)$ für verschiedene P, so müssen sich alle diese Kurven decken, so lange $t < \vartheta$ ist. Bei der Temperatur ϑ verwandelt sich die gesamte Flüssigkeit in Dampf; bei $t > \vartheta$ haben wir ungesättigten Dampf oder Gas, dessen Druck p offenbar von der bei der Temperatur t im Volumen v enthaltenen Substanzmenge abhängen mufs. Hieraus folgt, dafs die Kurven $p = f(t)$, welche verschiedenen P entsprechen und bis $t = \vartheta$ zusammenfallen, bei $t > \vartheta$ fächerförmig divergieren müssen. Je gröfser P ist, desto gröfser mufs für ein gegebenes t auch der Druck p sein. Die Abscisse desjenigen Punktes, in welchem die Kurven zu divergieren beginnen, ist eben die gesuchte kritische Temperatur ϑ und seine Ordinate der kritische Druck π. Diese Methode, welche also zwei kritische Gröfsen (ϑ und π) liefert, erinnert an die Methode von Fairbairn und Tate der Dichtigkeitsbestimmung gesättigten Dampfes (S. 749). Der Unterschied besteht nur darin, dafs bei den Versuchen von Fairbairn und Tate das Volumen v viel gröfser war als das Volumen $P\varphi$, so dafs die gesamte Flüssigkeit bei einer Temperatur $t < \vartheta$ verdampfen konnte.

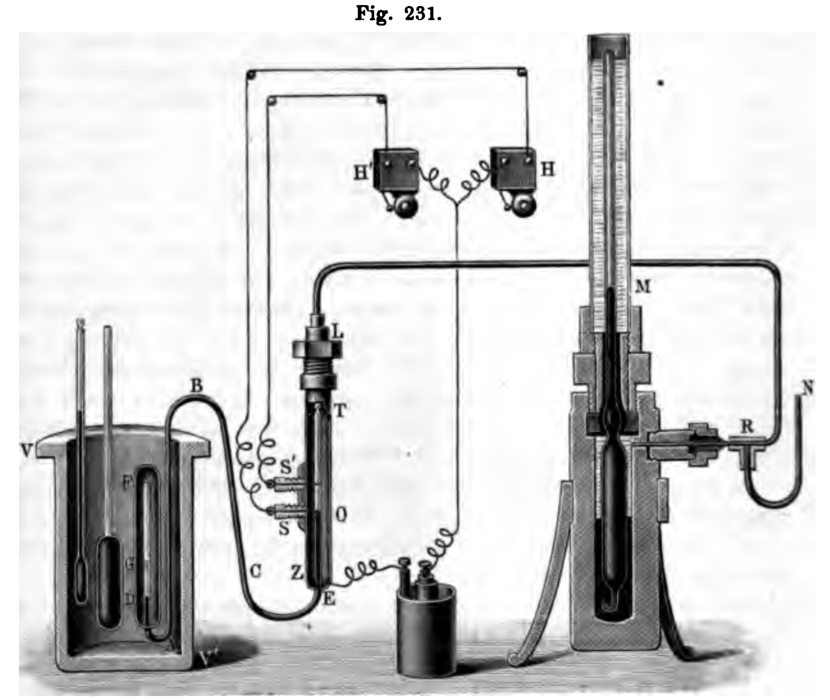
Nach dieser Methode bestimmten Cailletet und Colardeau die kritischen Werte für Wasser ($\vartheta = 365^0$, $\pi = 200{,}5$ Atm.). Grimaldi untersuchte nach derselben Methode CO_2, erhielt jedoch keine befriedigenden Resultate.

Der Apparat, welchen Cailletet und Colardeau benutzten, ist in Fig. 231 abgebildet. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich im Metallgefäfse FD, welches im Gefäfse VV' placiert und mittels der Röhre $ABCE$ mit dem Rohre EL verbunden ist. Der Teil $DABCEO$ ist mit Quecksilber gefüllt, über welchem sich Wasser befindet; letzteres erfüllt auch das Rohr LR, welches mit dem Wasserstoffmanometer M und durch die Röhre RN mit einer Wasserpumpe in Verbindung steht. Durch die Wandungen der Röhre ET gehen zwei isolierte Drähte S und S' hindurch. Aus der Zeichnung ersieht man, dafs die Klingel H zu läuten beginnt, sobald das Quecksilber in der Röhre ET das Niveau O erreicht. Dadurch, dafs man Wasser in den Apparat pumpt, kann man das Quecksilber in ET stets bis auf ein und dasselbe Niveau bringen, und folglich auch das Volumen $DF = v$ konstant erhalten. Die Klingel H' tritt in Wirksamkeit, sobald das Quecksilber den Draht S' erreicht; es dient dieses als Warnungssignal, welches darauf hinweist, dafs die Substanz in DF ein zu grofses Volumen einnimmt. Das

Gefäfs VV' wird mit Quecksilber gefüllt, dessen Siedepunkt höher liegt als die kritische Temperatur des Wassers, oder auch mit einem Gemisch gleicher Teile $NaNO_3$ und KNO_3, welches bei 200° schmilzt und bei 400° sich noch nicht zersetzt. Die Thermometer in VV' und das Manometer M dienen zur Bestimmung der zusammengehörigen Werte von t und p.

6. Methode von Mathias und Amagat. Diese interessante Methode, welche gestattet, alle drei kritischen Gröfsen (ϑ, φ und π)

Fig. 231.



zu bestimmen, beruht auf dem von Mathias gefundenen Gesetz des geradlinigen Durchmessers, welches S. 760 besprochen und durch Fig. 209 illustriert wurde. Sie besteht in folgendem: für eine möglichst grofse Reihe von Temperaturen $t < \vartheta$, die bis auf einige Zehntel Grad an ϑ heranreichen, werden die Dichtigkeiten d der Flüssigkeit und δ des gesättigten Dampfes bestimmt. Man erhält auf diese Weise zwei Reihen von Punkten, die paarweise auf einer Ordinate liegen ($t = Const$) und die beiden Kurven AdC und $B\delta C$ (Fig. 209, S. 760) bestimmen. Die beiden Enden dieser Kurven befinden sich nicht weit voneinander, nahe an dem Scheitel C der Kurve ACB. Das fehlende kleine Stück läfst sich nach Amagat (1892) mit grofser Sicherheit aus freier Hand einzeichnen; von Kuenen (1898) wird dies übrigens bestritten. Wir

bestimmen nun die Mitten der Verbindungslinien jedes der oben erwähnten Punktepaare und erhalten auf diese Weise eine gerade Linie, deren Verlängerung die Kurve ACB in dem Punkte C schneidet, dessen Koordinaten ϑ und $\delta = 1 : \varphi$ sind. Hat man ferner die Spannung p des gesättigten Dampfes als Funktion der Temperatur t durch eine empirische Formel $p = f(t)$ ausgedrückt, so findet sich durch eine Extrapolation $\pi = f(\vartheta)$. Young (1900) hat sich eingehend mit dieser Methode beschäftigt, auch ist sie von Dewar (1904) benutzt worden.

7. Verschiedene Methoden. Aufser den bisher betrachteten giebt es noch mehrere, seltener benutzte Methoden, die kritischen Konstanten zu bestimmen. Wir wollen einige derselben kurz andeuten.

J. Chappuis bestimmte ϑ für CO_2, indem er einen Jaminschen Interferentialrefraktometer (Bd. II) benutzte und die allmählich erwärmte flüssige CO_2 in den Gang des einen der beiden Strahlen stellte. Sowie die kritische Temperatur erreicht war, hörte die Bewegung der Interferenzstreifen auf, da der Brechungsexponent aufhörte sich zu ändern.

Fürst Galizin und Willip benutzten die in Bd. II, Kap. VI angegebenen beiden Methoden, um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die Brechungsexponenten von Flüssigkeit (Äther) und gesättigtem Dampf einander gleich wurden.

Weitere Methoden beruhen auf dem Verschwinden der Kapillaritätserscheinungen bei der kritischen Temperatur; auf den Gesetzen der korrespondierenden Zustände, die wir weiter unten betrachten werden; auf einer empirischen Formel von Straufs (s. weiter unten); auf der Beobachtung von adiabatischer Ausdehnung stark zusammengeprefster Gase u. s. w.

Wir wollen noch eine wichtige allgemeine Bemerkung über die Bestimmung des kritischen Druckes π hinzufügen. Wir sahen, dafs π bestimmt werden kann, wenn man die isothermische Methode oder die Methode von Cailletet und Colardeau benutzt. Es ist nun wichtig zu bemerken, dafs bei dem kritischen Zustande der Substanz $\partial p : \partial v = 0$ und $\partial^2 p : \partial v^2 = 0$ ist; hieraus folgt, dafs auf der Isotherme $t = \vartheta$ sich die Gröfse p in der Nähe des kritischen Punktes ($p = \pi$, $v = \varphi$) sehr wenig ändert, und dafs es genügt, den Druck p in der Nähe des kritischen Zustandes auf der kritischen Isotherme zu messen, um das gesuchte π zu erhalten. Altschul konstruierte einen hierauf beruhenden einfachen Apparat zur angenäherten Bestimmung des Druckes π.

Wir wenden uns nun zu einer näheren Besprechung der älteren optischen oder Meniskusmethode, über welche eine sehr umfangreiche Litteratur polemischen Charakters existiert. Die Frage, um die es sich handelt, ist die folgende: Kann der Mittelwert zwischen der Temperatur t_1, bei welcher während der Erwärmung der Meniskus verschwindet, und der Temperatur t_2, bei welcher während der Ab-

kühlung die Röhre von einem fast undurchsichtigen Nebel erfüllt wird, wirklich als die gesuchte kritische Temperatur ϑ angenommen werden, bei welcher die Flüssigkeit und der gesättigte Dampf die gleiche Dichte erreichen und überhaupt in jeder Beziehung identisch werden? Diese bis heute offene Frage wird von einer Reihe von Forschern auf das entschiedenste verneint.

Wir können uns hier auf eine Darlegung des Inhaltes der zahlreichen Streitschriften nicht einlassen und begnügen uns hauptsächlich mit einer Angabe der betreffenden Litteratur.

Von älteren Arbeiten, die sich mit einer kritischen Besprechung der Meniskusmethode befafsten, erwähnen wir die von Wroblewski, Jamin, Cailletet und Colardeau, Battelli, Zambiasi, Pellat, Gouy und Villard.

In manchen dieser Arbeiten finden sich Behauptungen, die bei näherer Untersuchung sich nicht als stichhaltig erwiesen haben. Als Beispiel führen wir folgenden Versuch von Cailletet und Colardeau an: Es ist bekannt, dafs Jod sich wohl in flüssiger, nicht aber in gasförmiger CO_2 auflöst; die genannten Forscher fanden, dafs, wenn man in ein Glasröhrchen eine Lösung von Jod in flüssiger CO_2 einfüllt, man bei der kritischen Temperatur eine gleichförmig gefärbte Substanz erhält, wobei sich das Jod nicht ausscheidet, d. h. also in Lösung bleibt. Hieraus folgerten Cailletet und Colardeau, dafs auch über der kritischen Temperatur ein Teil der Substanz flüssig bleibt. Dieser Versuch ist jedoch nicht überzeugend. Wir wissen, dafs die gegenseitige Löslichkeit der Stoffe im allgemeinen mit steigender Temperatur zunimmt; es liegt daher nichts Unwahrscheinliches in der Annahme, dafs über der kritischen Temperatur gasförmige CO_2 Jod auflöst; diese Annahme erscheint sogar sehr natürlich nach den Versuchen von Villard, welcher nachwies, dafs es möglich sei, feste Körper und Flüssigkeiten in Gasen aufzulösen.

Wir kommen nun zu einer Reihe von neueren Arbeiten, die alle mit grofser Beharrlichkeit zu beweisen suchten, **dafs die Meniskusmethode unrichtige Resultate ergiebt**, dafs nach dem Verschwinden des Meniskus die Röhre mit einer durchaus **nicht homogenen** Substanz erfüllt ist, und dafs daher jener Mittelwert von t_1 und t_2 durchaus nicht als die kritische Temperatur im Sinne Andrews angenommen werden kann. An der Spitze der Forscher, welche in dieser Richtung arbeiteten, wäre de Heen zu nennen, an dessen zahlreiche Untersuchungen sich die von Dwelshauvers-Dery, Fürst Galizin und in letzter Zeit die von Traube und Teichner (1904) anschliefsen. Eine ausführliche Darstellung des Streites findet sich in dem Werke von Mathias „Le point critique" (s. in der Litteratur). Wir begnügen uns mit dem Hinweis auf einige Punkte. Fürst Galizin bestimmte nach den beiden oben erwähnten und in Bd. II näher

angegebenen Methoden die Brechungsexponenten der Substanz an verschiedenen Stellen der Röhre, wobei es sich zeigte, dafs nach dem Verschwinden des Meniskus die Brechungsexponenten in dem oberen und unteren Teile der Röhre total verschiedene Werte besitzen. Etwa 3° oberhalb der Temperatur, bei welcher der Meniskus verschwindet, variiert die Dichte noch um 23 Proz., und selbst 5° oberhalb jener Temperatur beträgt die Variation noch 14 Proz.

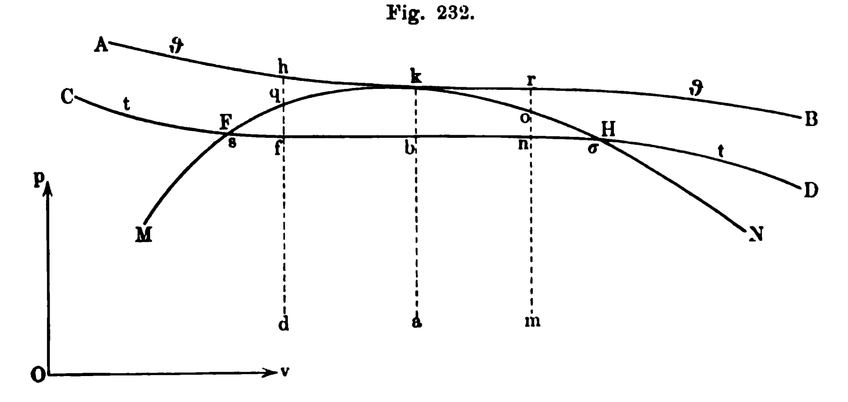
Traube schliefst sich wesentlich den Betrachtungen von de Heen an; er acceptiert dessen Theorie der gazogenen und liquidogenen Moleküle (Bd. I) und entwickelt diese Theorie weiter. Teichner (1904) brachte in die Glasröhre, welche Chlorkohlenstoff enthielt, 15 kleine gläserne Kügelchen, deren mittlere Dichte verschiedene Werte zwischen 0,415 und 0,726 besafs. Aus der Verteilung dieser Kügelchen, nachdem der Meniskus verschwunden ist (bei etwa 282°), ist zu ersehen, dafs auch bei höheren Temperaturen die Dichte eine von unten nach oben abnehmende Gröfse ist.

Diesen Arbeiten stehen nun die Ansichten und Untersuchungen einer anderen Reihe von Forschern entgegen; hierher gehören Kamerlingh-Onnes, Villard, Guye und Mallet, Kuenen, v. Hirsch, Rothmund u. a. Diese Forscher halten an der Andrewsschen Grundvorstellung fest, nach welcher das Verschwinden des Meniskus den faktischen Eintritt des kritischen Zustandes anzeigt und die nach der beschriebenen Methode gefundene Temperatur wirklich der kritischen Temperatur im Sinne Andrews gleich ist. Die Nichthomogenität der Substanz erklären diese Forscher teils durch die Wirkung der Schwerkraft, teils durch die Langsamkeit, mit welcher bei dem kritischen Zustande die verschiedenen Schichten, die sich durch ihre Dichte unterscheiden, ineinander diffundieren.

Stoletow hat in zwei äufserst interessanten Arbeiten theoretisch die verschiedenen Erscheinungen untersucht, welche während der Erwärmung des Rohres bei der Meniskusmethode auftreten können. Wir wollen nur einen Teil — und zwar den wichtigsten — der Betrachtungen Stoletows, in welchem er die Rolle des im Rohre enthaltenen Flüssigkeitsquantums untersuchte, besprechen. Nehmen wir an, es sei die Gewichtsmenge der Flüssigkeit gleich P, so dafs ihr kritisches Volumen gleich $P\varphi$ ist; den Rauminhalt des Rohres in der Nähe der Temperatur ϑ und bei einem inneren Drucke, welcher π nahe kommt, bezeichnen wir mit v. In Fig. 232 ist in vergröfsertem Mafsstabe derjenige Teil AB der Isotherme ϑ, welcher dem kritischen Punkte k am nächsten liegt, und ein Teil $CFbHD$ einer anderen Isotherme t, wo $t < \vartheta$ ist, abgebildet. Die Koordinatenachsen $v\,O\,p$ sind blofs symbolisch angedeutet; der wahre Anfangspunkt der Koordinaten befindet sich viel weiter unten und mehr links.

Wir erwärmen die Substanz bei konstantem Volumen v; ihren Zustandsänderungen entsprechen daher Gerade, welche der Achse Op parallel sind. Diese Geraden treffen die kritische Isotherme AkB in irgend einem ihrer Punkte. MkN ist die Grenzkurve; innerhalb derselben haben wir ein Gemisch von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf, rechts von ihr und über der Isotherme AkB haben wir nur Dampf oder Gas, links von ihr, d. h. im Teile AkM, nur Flüssigkeit. Stellen wir uns als ersten (unwahrscheinlichen) Fall vor, dafs der Rauminhalt v des Gefäfses dem Volumen $P\varphi$ der Substanz in ihrem kritischen Zustande, d. h. der Abscisse des Punktes k, entspricht, dann erfolgt die Zustandsänderung der Substanz bei ihrer Erwärmung längs der Geraden abk; im Moment der Erreichung der kritischen Temperatur ϑ wird sich die Substanz gerade im kritischen Zustande befinden. Den zweiten Fall haben wir, wenn $P\varphi < v$, d. h. wenn man

Fig. 232.



weniger Flüssigkeit nimmt als im ersten Falle; dann wird die Substanz, wenn sie die Temperatur ϑ erreicht hat, ein Volumen v besitzen, welches gröfser als ihr kritisches Volumen ist; es ist klar, dafs die Zustandsänderungen der Substanz durch die Gerade $mnor$ bestimmt werden kann. Im Punkte o ist die gesamte Flüssigkeit verdampft, und wir haben in der letzten Periode or, vor der Erreichung der kritischen Temperatur nur Dampf. Einen dritten Fall haben wir, wenn $P\varphi > v$ ist, d. h. wenn mehr Flüssigkeit genommen wird als im ersten Falle. Bei der Temperatur ϑ ist das Volumen v kleiner als das kritische Volumen; der Zustandsänderung entspricht die Gerade $dfqh$. Im Punkte q hat sich die gesamte Substanz verflüssigt, und in der Periode qh ist das ganze Rohr von Flüssigkeit erfüllt, welche bei der Erreichung der Isotherme ϑ unmerklich in den gasförmigen Zustand übergeht. Im zweiten und im dritten Falle passiert die Substanz überhaupt nicht den kritischen Zustand. Sehen wir vom ersten, äufserst unwahrscheinlichen Falle ab, so ergiebt sich, dafs, je nach der

genommenen Flüssigkeitsmenge, die Flüssigkeit entweder ganz verdampfen oder aber das ganze Rohr erfüllen mufs, bevor die kritische Temperatur erreicht ist. Hieraus folgt, dafs der Meniskus, welcher die sichtbare Grenze zwischen der Flüssigkeit und dem Dampfe bildet, verschwinden mufs, und zwar am unteren Ende des Rohres, wenn alle Flüssigkeit verdampft (Punkt o), oder aber am oberen Ende, wenn die Flüssigkeit den ganzen Rauminhalt v erfüllt (Punkt q). Thatsächlich sieht man jedoch bei der Beobachtung etwas ganz anderes: der Meniskus verschwindet irgendwo in der Mitte des Rohres, wobei der Punkt, in welchem er verschwindet, von der Flüssigkeitsmenge P abhängt, welche man innerhalb recht weiter Grenzen variieren kann. Hierauf stützten sich auch verschiedene Mutmafsungen und Folgerungen, sowie die Versuche, die Theorie von Andrews vom kritischen Zustande zu widerlegen. Stoletow hat den scheinbaren Widerspruch zwischen dieser Theorie und den gemachten Beobachtungen vollkommen aufgeklärt; wir geben hier seine Erwägungen wieder. Das Vorhandensein eines sichtbaren Meniskus beweist, dafs die Brechungskoeffizienten für Flüssigkeit und Dampf so weit auseinanderliegen, dafs die Trennungsfläche derselben wahrnehmbar ist. Das Wahrnehmungsvermögen unseres Auges hat jedoch eine Grenze, welcher Art die beobachtete optische Erscheinung auch sei, und wir können daher den Meniskus nicht mehr bemerken, sobald die Differenz der Brechungsexponenten der Flüssigkeit und des Dampfes oder die Differenz der Dichte derselben einen gewissen, sehr geringen Betrag erreicht. Nehmen wir an, es geschehe dieses bei der Temperatur t und bei dem entsprechenden Drucke p des gesättigten Dampfes, wobei $t < \vartheta$, weil bei der Temperatur ϑ die Dichtigkeiten und die Brechungsexponenten der Flüssigkeit und des Dampfes nach der Theorie von Andrews zusammenfliefsen müssen. Es sei ferner $CFHD$ diejenige Isotherme t, bei deren Erreichung der Meniskus aufhört sichtbar zu sein, und es seien σ und s die specifischen Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit (unter dem Dampfdrucke p). Nehmen wir nun an, es sei $Ps < v < P\sigma$, oder es schwanke das Gewicht P zwischen den durch die Ungleichheit

$$\frac{v}{\sigma} < P < \frac{v}{s} \quad \text{(53)}$$

bestimmten Grenzen, wobei die Volumina Ps und $P\sigma$ den Punkten F und H entsprechen; unsere Ungleichheit zeigt uns, dafs die Gerade, welche die Zustandsänderung der Substanz darstellt, die Isotherme $CFHD$ in irgend einem beliebigen Punkte des geradlinigen Abschnittes FH schneidet, wobei die Gerade sich auf der einen oder anderen Seite von abk befindet und z. B. mit $dfqh$ oder mit $mnor$ zusammenfallen kann. Der Meniskus verschwindet, sobald die Isotherme FH erreicht

ist, d. h. z. B. in f oder in n. Es ist jedoch zweifellos in diesen Punkten, welche auf dem geradlinigen Abschnitt der Isotherme liegen, sowohl Flüssigkeit als auch Dampf vorhanden. Je gröfser P bei gegebenem v ist, desto mehr nach links ist der Punkt f oder der Punkt n gelegen, desto mehr Substanz befindet sich im flüssigen Zustande, und desto höher liegt der Punkt in dem Rohre, bei welchem das Verschwinden des Meniskus bemerkt wird. Ist $Ps > v$, so verschiebt sich die Gerade $dfqh$ nach links von F; dann erfüllt die Flüssigkeit beim Erwärmen das ganze Rohr. Ist $P\sigma < v$, so verschiebt sich die Gerade $mnor$ nach rechts von H und es verdampft alle Flüssigkeit, bevor die Isotherme CD erreicht ist. In beiden Fällen erfolgt überhaupt kein Verschwinden des Meniskus, welches bei allen der Ungleichheit (53) entsprechenden P beobachtet wird. Die durch diese Ungleichheit für P gestellten Grenzen sind recht weit, denn, wie man sich leicht überzeugt, differieren die Werte von σ und s, welche im Punkte k einander gleich sind, beträchtlich, wenn die Temperatur t auch nur wenig von ϑ abweicht. So haben wir z. B. für CO_2 $\vartheta = 31^0$; bei $t = 30^0$ ist das Verhältnis $\sigma : s = 1{,}485$. Wenn der Meniskus bei $t = 30^0$ aufhört sichtbar zu sein, so erhellt daraus, dafs P innerhalb recht weiter Grenzen schwanken kann, unter der Bedingung, dafs das Verschwinden des Meniskus irgendwo innerhalb des Rohres erfolgt. Wird die Zustandsänderung der Substanz durch die Gerade abk dargestellt, so verschwindet der Meniskus (Punkt b) ungefähr in der Mitte des Rohres.

Somit lassen sich die beobachteten Erscheinungen vollkommen erklären, und wir sehen, dafs sie durchaus nicht der Theorie von Andrews widersprechen. Alles, was vom Verschwinden des Meniskus gesagt wurde, bezieht sich gleichfalls auf sein Wiedererscheinen, obgleich die Isothermen t_1 und t_2, bei denen der Meniskus verschwindet und wiedererscheint, nicht vollkommen identisch zu sein brauchen. Es müssen jedoch die beiden Temperaturen t_1 und t_2 offenbar niedriger sein als ϑ. Je sorgfältiger die Bestimmung ausgeführt wird, je vollkommener die Methoden sind, desto mehr müssen sich die Temperaturen t_1 und t_2 einander, sowie der Temperatur ϑ nähern. Stoletow empfiehlt die Benutzung der Schlierenmethode (Bd. II) bei der Beobachtung des Meniskus.

Centnerszwer (1903) hat durch eine Reihe von Versuchen die Richtigkeit der Stoletowschen Vorstellungen auf das glänzendste bestätigt und sodann (1904) gezeigt, dafs durch Beobachtungen mit Röhren, die sich durch den Grad der Füllung unterscheiden, das kritische Volumen φ einer Substanz genau bestimmt werden kann.

Nachdem wir die Methoden der Untersuchung des kritischen Zustandes betrachtet haben, wollen wir die Resultate einiger experimen-

tellen Untersuchungen besprechen. Die ersten systematischen Untersuchungen des kritischen Zustandes wurden von Avenarius (in Kiew) und seinen zahlreichen Schülern ausgeführt; von den letzteren nennen wir Sajontschewsky, welcher in ausländischen (nicht russischen) Publikationen hartnäckig Sajotschewsky genannt wird, ferner Pawlewskij, Nadeshdin, Straufs, Shuk, Kannegiefser und Djatschewskij.

Pawlewskij untersuchte eine grofse Anzahl organischer Flüssigkeiten und fand eine Reihe von Gesetzmäfsigkeiten, von denen wir nur eine anführen: die kritischen Temperaturen homologer Verbindungen differieren um einen konstanten Betrag von den Siedepunkten derselben bei normalem Druck. Nadeshdin zeigte, dafs diese Regel nur angenähert erfüllt ist.

In homologen Reihen wächst die kritische Temperatur mit Zunahme an Kohlenstoffgehalt, und zwar um 18° bis 20° für je ein CH_2. So ist z. B. für Essigsäure ($C_2H_4O_2$) $\vartheta = 321{,}5^\circ$, für Propionsäure ($C_3H_6O_2$) $\vartheta = 339{,}9^\circ$; in anderen Fällen stimmt aber diese Regel gar nicht, z. B. für Dimethylamin (NC_2H_7, $\vartheta = 163{,}0^\circ$) und Trimethylamin ($NC_3H_9$, $\vartheta = 160{,}5^\circ$). Isomere Ester haben nahe gleiche kritische Temperaturen.

Bulatoff (1899) hat darauf hingewiesen, dafs allgemein die kritische Temperatur um so höher liegt, je gröfser das Molekulargewicht der Substanz ist.

Guldberg und Guye fanden, dafs die absolute kritische Temperatur T_c gleich ist der doppelten Siedetemperatur unter dem Druck von 20 mm und gleich der 1,55 normalen absoluten Siedetemperatur. In der Lehre von den korrespondierenden Zuständen werden wir diese Regel antreffen.

Von grofsem Interesse ist die kritische Temperatur ϑ des Wassers. Straufs berechnete dieselbe auf Grund seiner Mischungsformel (siehe weiter unten) zu 370°; nach indirekten Methoden ist sie von Cailletet und Colardeau zu 365°, von Battelli zu 364,3° und von Chas. T. Knipp zu 359° bestimmt worden. Eine direkte Bestimmung nach der Meniskusmethode in einem Quarzrohr der Firma Dr. Siebert und Kühn in Kassel wurde zuerst von Traube und Teichner (1904) ausgeführt, welche $\vartheta = 374^\circ$ fanden, was als eine glänzende Bestätigung der Straufsschen Formel dienen kann. Für Quecksilber fanden Traube und Teichner, dafs ϑ über 1000° liegt, während die oben angegebene Regel von Guldberg und Guye $\vartheta = 675^\circ$ ergiebt. Nun hat aber Happel (1904) gezeigt, dafs die Lehre von den korrespondierenden Zuständen für Quecksilber

$$\vartheta = 1097^\circ \qquad \pi = 456 \text{ Atm.}$$

ergiebt, wie wir weiter unten sehen werden.

§ 8. Der kritische Zustand von Mischungen und Lösungen. Von grofsem Interesse ist die Frage nach den kritischen Konstanten von Mischungen und Lösungen. Bei den Mischungen zweier Stoffe könnte man allenfalls zwei Fälle unterscheiden, je nachdem die beiden Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur flüssig oder gasförmig sind. Im engsten Zusammenhange mit dem zweiten Falle ist die Frage nach der Verflüssigung von Gasgemischen; in dem Kapitel über die Verflüssigung der Gase erwähnten wir, dafs wir diese Frage später behandeln würden.

Wir wollen nun zuerst einige ältere Arbeiten erwähnen. Für Gemische von Dämpfen und solchen Gasen, deren kritische Temperatur sehr niedrig liegt, wurde ϑ von Cailletet, Andrews, Cailletet und Hautefeuille, Hannay u. a. bestimmt. Im allgemeinen zeigte es sich, dafs die Beimengung einer geringen Quantität Gas (Wasserstoff, Stickstoff, Luft) die Temperatur ϑ etwas herabdrückt, aber den kritischen Druck π stark erhöht. So fand z. B. Hannay (1882) für reinen Alkohol $\vartheta = 235{,}47^0$ und $\pi = 67{,}07$ Atm.; für Alkohol mit einer Beimischung von Wasserstoff dagegen $\vartheta = 230{,}8^0$ und $\pi = 163{,}5$ Atm. Pictet behauptet, dafs man die kritische Temperatur als Merkmal der Reinheit einer Substanz ansehen kann.

Die kritische Temperatur ϑ eines aus zwei Flüssigkeiten bestehenden Gemisches wurde zuerst von Straufs (1880) bestimmt, welcher eine Regel fand, die sich durch die Formel

$$\vartheta = \frac{\alpha_1 \vartheta_1 + \alpha_2 \vartheta_2}{\alpha_1 + \alpha_2} \quad \ldots \ldots \quad (53, a)$$

ausdrücken läfst. Hier sind ϑ, ϑ_1 und ϑ_2 die kritischen Temperaturen des Gemisches und seiner beiden Bestandteile; α_1 und α_2 der Prozentgehalt dieser Bestandteile. Diese Regel wurde aus Versuchen mit Gemischen von Alkohol und Äther abgeleitet. Kennt man ϑ und ϑ_1, so kann man ϑ_2 berechnen; es gelang Straufs, auf diese Weise die kritische Temperatur des Wassers vorherzusagen, indem er ϑ für Gemische von Alkohol und Wasser (publiziert im März 1881) bestimmte; er fand für Wasser $\vartheta = 370^0$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 5^0$. Die oben erwähnte direkte Bestimmung von ϑ durch Traube und Teichner (1904), welche $\vartheta = 374^0$ fanden, bestätigt die von Straufs entdeckte Regel. Die Formel (53) wurde etwas später auch von Pawlewskij aufgestellt. Mit derselben Frage haben sich später noch Andsdell, Galizin, G. C. Schmidt und Dewar beschäftigt; letzterer fand, dafs die Straufssche Regel sich innerhalb weiter Grenzen bewährt, unter anderem auch für Luft als Gemenge von Sauerstoff ($\vartheta_1 = -118^0$) und Stickstoff ($\vartheta_2 = -146^0$); Formel (53, a) ergiebt $\vartheta = -140{,}8^0$; Beobachtungen ergaben dagegen Werte, welche zwischen -140^0 und -141^0 schwankten. Offenbar kann man

innerhalb gewisser Grenzen von einem Straufsschen Gesetze sprechen.

Flüssigkeitsgemische zeigen in der Nähe der kritischen Temperatur einige eigentümliche Erscheinungen; hierher gehört die von Ostwald hervorgehobene Beständigkeit des Schaumes oberhalb der kritischen Temperatur, vor allem aber eine Opalescenz, die sich in der Flüssigkeit vor Erreichung des kritischen Zustandes zeigt und lebhaft an die „trüben Medien" erinnert, von denen in Bd. II die Rede war. Diese Opalescenz wurde zuerst von Guthrie (1884), sodann von Rothmund, Ostwald und Schreinemakers (an Gemischen von drei Flüssigkeiten) beobachtet. Ausführlich untersuchten diese Erscheinung Friedländer und Konowalow. Ersterer studierte die innere Reibung, elektrische Leitfähigkeit, Lichtbrechung und Opalescenz von Mischungen in der Nähe des kritischen Zustandes und fand, dafs jene Gröfsen von der Zeit unabhängige, also für diesen Zustand charakteristische Gröfsen sind; eine endgültige Erklärung der Opalescenz giebt er nicht. Konowalow gelangte zu dem Resultate, dafs die Ursache der Opalescenz in dem Staub zu suchen ist, der sich in der Flüssigkeit befindet. Jedes Staubteilchen bildet ein Centrum ungleicher Anziehung der beiden Teile der Lösung. In der Nähe des kritischen Zustandes ist die zur Änderung der Zusammensetzung der Lösung notwendige Arbeit äufserst gering; die Staubkerne umgeben sich mit gegen die übrige Lösung heterogenen Hüllen, und dies genügt, um die Opalescenz zu erklären.

Im engsten Zusammenhange mit der Frage nach dem kritischen Zustande von Flüssigkeitsgemischen steht eine Reihe neuerer, höchst interessanter theoretischer und experimenteller Untersuchungen über die Verflüssigung von Gasgemischen. Die theoretischen Untersuchungen rühren hauptsächlich von van der Waals, Duhem und Kuenen her; unter den experimentellen sind besonders die umfangreichen Untersuchungen von Caubet hervorzuheben. Wir müssen uns mit einigen Andeutungen begnügen.

Van der Waals geht von der Annahme aus, dafs die von ihm für einen chemisch reinen Stoff aufgestellte Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53,\mathrm{b})$$

auch für ein binäres Gemisch gültig ist. Die Konstanten a und b sollen aber folgende Bedeutung haben. Es seien M_1 und M_2 zwei den Molekulargewichten der beiden Stoffe, welche die Mischung bilden, proportionale Zahlen; $M_1(1-x)$ und $M_2 x$ die Gewichtsmengen dieser Stoffe. Dann ist

$$\left.\begin{aligned} a &= a_1(1-x)^2 + 2a_{1,2}x(1-x) + a_2x^2 \\ b &= b_1(1-x)^2 + 2b_{1,2}x(1-x) + b_2x^2 \end{aligned}\right\} \quad . \quad (53,\mathrm{c})$$

Hier bedeuten a_1, b_1 und a_2, b_2 die Konstanten der van der Waalsschen Zustandsgleichung für die beiden isolierten Stoffe; $a_{1,2}$ und $b_{1,2}$ zwei neue Konstanten, die von der gegenseitigen Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander abhängen. Die obige Form für b wurde übrigens zuerst von Lorentz (1881) abgeleitet.

Auf Grund der Formeln (53, b) und (53, c) hat nun van der Waals ein ganzes Buch (Kontinuität II) dem theoretischen Studium der Gemische gewidmet, und zwar, indem er die freie Energie $\psi = U - ST$ (S. 519) des Gemisches und ihre Eigenschaften untersuchte. Er fand hierbei auch die Erklärung der sonderbaren Erscheinung der retrograden Kondensation (Kontinuität II, S. 126). die wir sofort besprechen wollen.

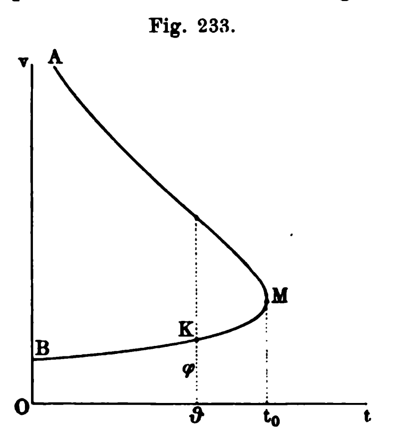
Cailletet (1880 bis 1883) bemerkte zuerst, dafs beim isothermen Komprimieren eines Gemisches von 1 Vol. Luft und 5 Vol. CO_2 zuerst ein Teil desselben flüssig wird; bei weiter gesteigertem Druck verschwindet die entstandene Flüssigkeit wieder vollständig; analoge Erscheinungen beobachtete Cailletet bei Mischungen von H_2 und CO_2. Unabhängig von Cailletet beobachtete van der Waals bei Mischungen von Luft und CO_2 und von CO_2 und HCl dieselbe Erscheinung. Endlich hat Stokes (1886) eine nachgelassene Arbeit von Andrews veröffentlicht, aus welcher zu ersehen ist, dafs auch dieser Forscher das Wiederverschwinden der Flüssigkeit an Mischungen von CO_2 und N_2 beobachtet hatte. Einer näheren Untersuchung wurde diese sonderbare Erscheinung zuerst von Kuenen (1892) an einer Mischung von CO_2 und Chloräthyl und von Verschaffelt an der Mischung von H_2 und CO_2 unterworfen. Von Kuenen rührt auch die Bezeichnung derselben als retrograde Kondensation her. Wie oben erwähnt, rührt die umfangreichste Untersuchung von Caubet her, welcher zuerst (1901) die drei Mischungen: CO_2 und SO_2, CO_2 und Methylchlorid, SO_2 und Methylchlorid und später (1904) noch die Mischung CO_2 und N_2O eingehend studierte. Die erste Arbeit wurde von Kuenen (1902) einer Kritik unterworfen.

Um das Wesen der retrograden Kondensation zu erläutern, wollen wir den Zustand eines Stoffes durch Volumen v und Temperatur t bestimmen. Es sei zuerst ein einziger, chemisch reiner Stoff gegeben. Bei beliebigem t und genügend grofsem v ist der Stoff gasförmig; dies möge allen Punkten der Ebene vOt (Fig. 233) oberhalb der Kurve AM entsprechen. Die Isothermen sind offenbar gerade Linien, die zur Achse Ot senkrecht stehen. Bei isothermischer Kompression gelangen wir zu einem Volumen, bei welchem der ganze Stoff sich im Zustande des gesättigten Dampfes befindet; dies Volumen ist um so kleiner, je höher die Temperatur t ist. Wir erhalten auf diese Weise die Kurve des gesättigten Dampfes AM. Bei weiterer Kompression wird ein Teil des Stoffes flüssig und bei einem Volumen,

welches durch die Punkte der Kurve BM gegeben ist, ist der ganze Stoff flüssig geworden. Die beiden Kurven kommen in dem kritischen Punkte M zusammen. Innerhalb der Linie AMB ist der Stoff teils flüssig, teils dampfförmig; unterhalb BM haben wir nur Flüssigkeit. Für alle t, welche gröfser sind als die Abscisse des Punktes M, existiert der Stoff nur im gasförmigen Zustande.

Wesentlich andere Erscheinungen treten auf, wenn wir es mit einem Gemisch von zwei Stoffen zu thun haben. Es sei zuerst die Temperatur t kleiner als ein gewisser Wert ϑ (Fig. 233). In diesem Falle werden bei isothermischer Kompression dieselben Erscheinungen beobachtet wie bei einem einzigen Stoffe: zuerst gesättigter Dampf (Punkte der Kurve AM), dann allmähliche Verflüssigung und zuletzt reine Flüssigkeit (Punkte der Kurve BK). Bei einer ganz bestimmten Temperatur ϑ wird nun aber folgendes beobachtet: sobald der ganze Stoff flüssig geworden ist (Punkt K, Volumen φ), wird der Zustand ein labiler, und es genügt die allergeringste Temperaturerhöhung, um die ganze Masse in den dampfförmigen Zustand überzuführen, ohne Änderung des Volumens φ. Dieser Punkt K entspricht also vollkommen dem kritischen: Flüssigkeit und Dampf besitzen die gleiche Dichte und gehen bei unendlich kleiner Zustandsänderung ineinander über. Während aber bei einer Substanz für $t > \vartheta$ der flüssige Zustand überhaupt nicht möglich ist, beobachtet man bei einer Mischung ein ganz anderes Verhalten. Ist t gröfser als ϑ, aber kleiner als eine gewisse höhere Temperatur t_0, so erhält man bei der isothermen Kompression gesättigten Dampf, der dann teilweise flüssig wird. Mit wachsender Kompression wächst die Flüssigkeitsmenge zuerst, erreicht ein Maximum, um dann wieder geringer zu werden und zuletzt vollständig zu verschwinden. Die Punkte der Kurve KM entsprechen also wiederum gesättigtem Dampfe. Je höher t ist, desto geringer ist jenes Maximum der bei der Kompression sich bildenden Flüssigkeitsmenge. Ist t nur wenig unterhalb einer gewissen Temperatur t_0, so zeigt sich bei der Kompression nur eine Spur von Flüssigkeit, die bei weiterer Kompression sofort wieder verschwindet. Bei der Temperatur t_0 kommen die beiden Kurven gesättigten Dampfes zusammen; bei $t > t_0$ ist selbst eine teilweise Kondensation nicht mehr möglich. Wir haben also hier die Kurve AMK des gesättigten Dampfes und die Flüssigkeitskurve BK;

Fig. 233.



diese beiden Kurven treffen im kritischen Punkte K zusammen. Unterhalb BK ist die Mischung nur flüssig; rechts und unterhalb AMK ist sie nur gasförmig. Innerhalb $AMKB$ ist sie teils flüssig, teils dampf-

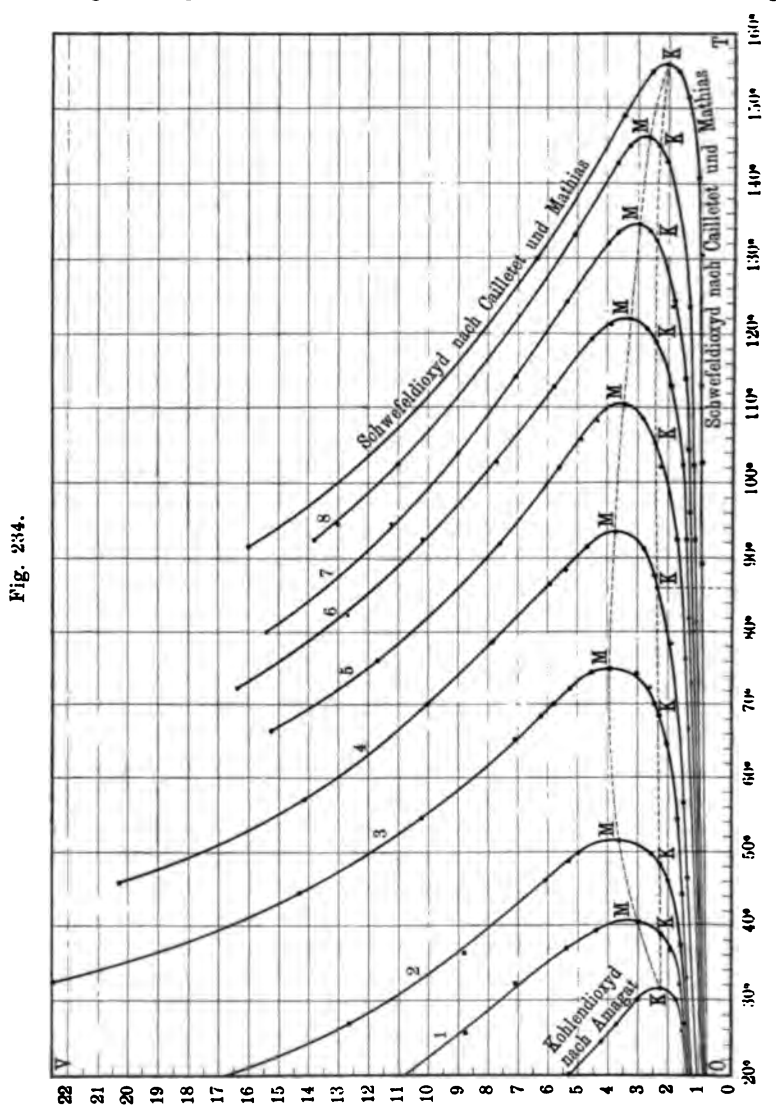


Fig. 234.

förmig; links von der Ordinate des Punktes K wächst die Flüssigkeitsmenge bei kleiner werdendem v, bis das ganze Gemisch flüssig geworden ist; rechts von dieser Ordinate haben wir zuerst ein Wachsen und dann ein Verschwinden der Flüssigkeit.

Die Lage der Kurve *AMB* in der Ebene *vOt* und die Lage des kritischen Punktes *K*, d. h. seine Entfernung von dem Punkte *M*, hängen ab von den relativen Mengen der beiden Stoffe in der Mischung. In der Fig. 234 sind die von Caubet für die Mischungen von SO_2 und CO_2 gefundenen Resultate dargestellt. Die beiden äufsersten Kurven, welche den reinen Stoffen CO_2 und SO_2 entsprechen, sind nach den Beobachtungen von Amagat und von Cailletet und Mathias eingezeichnet. Hier befinden sich die kritischen Punkte *K* an den äufsersten Punkten, welche den höchsten *t* entsprechen. Bei den acht Zwischenkurven, welche 10,346 — 15,680 — 33,138 — 47,103 — 59,975 — 70,926 — 81,381 und 91,095 Proz. SO_2 entsprechen, sind die Punkte *K* und *M* verschiedene. Die Linie *KKK* ... bezeichnet Duhem als kritische Kurve.

Im nächsten Kapitel werden wir weitere Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen betrachten.

Wir haben nun noch die kritischen Erscheinungen bei Lösungen fester Körper zu betrachten. Die ersten Untersuchungen rühren von Hannay und Hogarth (1879) her, welche die kritische Temperatur ϑ für Lösungen von Salzen in verschiedenen Flüssigkeiten, sowie für eine Lösung von S in CS_2 bestimmten. Es erwies sich, dafs erstens durch die Anwesenheit von gelösten Substanzen die kritische Temperatur des Lösungsmittels erhöht wird, und dafs zweitens die ersteren nicht ausgeschieden werden, wenn das ganze Lösungsmittel in den dampfförmigen Zustand übergeht, sondern in diesem Dampfe gelöst bleiben.

Das gleiche Resultat fanden Cailletet und Colardeau für Lösungen von Jod in flüssigem CO_2 und Pictet und Altschul (1895) für Lösungen von verschiedenen Stoffen (Borneol, Cineol, Terpinol, Guajakol und Jod) in Äther und Chloräthyl. Bei einer Lösung von 45 Proz. Borneol in Äther erwies sich $\vartheta = 296^0$, d. h. um 107^0 höher als für reinen Äther.

Die umfangreichsten Untersuchungen rühren von Centnerszwer (1903) her. Er bestimmte ϑ für Lösungen von 16 verschiedenen Stoffen (darunter Naphtalin, Anthracen, Harnstoff, Naphtol, Kampfer u. s. w.) in flüssigem Ammoniak und in flüssigem Schwefeldioxyd. Er fand erstens, dafs die Erhöhung der kritischen Temperatur proportional ist der Konzentration der Lösung; zweitens, dafs die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur (hervorgerufen durch ein Gramm-Molekel in einem Liter Lösung) unabhängig ist von der Art des gelösten Stoffes, und dafs sie höher ist in dem Lösungsmittel, welches das gröfsere Molekulargewicht besitzt.

Wir haben in den letzten drei Paragraphen diejenigen kritischen Erscheinungen betrachtet, welche bei dem Übergang aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand eine Rolle spielen. Wir werden im

nächsten Kapitel sehen, dafs der Begriff des kritischen Zustandes sich verallgemeinern läfst, und speziell die kritischen Erscheinungen in Flüssigkeitsgemischen kennen lernen.

§ 9. Lehre von den korrespondierenden Zuständen. Wenn wir die Eigenschaften verschiedener Substanzen miteinander vergleichen, so nehmen wir sie gewöhnlich bei gleicher Temperatur t und unter gleichem Drucke p, oder wir vergleichen die Substanzen miteinander bei ihren Siedepunkten, d. h. wenn die Spannkraft der gesättigten Dämpfe die gleiche ist. Es fragt sich nun, ob solche Vergleichungsmethoden auch rationell sind, und ob man nicht die Eigenschaften der Substanzen miteinander vergleichen soll, indem man andere, in irgend einer Beziehung miteinander „korrespondierende" Zustände derselben wählt. Versuche in dieser Richtung findet man in den Arbeiten von Betancourt, Dalton, Faraday, Clausius und Dühring.

Die Lehre von den korrespondierenden Zuständen in ihrer jetzigen Gestalt stammt von van der Waals. Der Ausgangspunkt seiner Theorie ist der Gedanke, dafs die kritischen Zustände thatsächlich als gleiche oder korrespondierende Zustände aller Substanzen angesehen werden müssen. Stellen wir für jede Substanz ihre Skala absoluter Temperaturen, Drucke und Volumina zusammen, indem wir die Werte $273 + \vartheta$, π und φ dieser Gröfsen in den kritischen Zuständen als Einheiten wählen. Sind T, p und v die absolute Temperatur, der Druck und das Volumen bei einem beliebigen Zustande einer gegebenen Substanz, so werden in den neuen Skalen die absolute Temperatur m, der Druck ε und das Volumen n durch die Gleichungen

$$m = \frac{T}{273 + \vartheta} \qquad \varepsilon = \frac{p}{\pi} \qquad n = \frac{v}{\varphi} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54)$$

bestimmt. Die Gröfsen m, ε und n sind Zahlenwerte, welche nicht mehr von der Wahl irgend welcher Einheiten abhängig sind. Sie werden als reduzierte Temperatur, reduzierter Druck und reduziertes Volumen bezeichnet. Nehmen wir an, auf eine gegebene Substanz sei die Gleichung von van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

anwendbar. Aus den Formeln (54) ergiebt sich $T = m\,(273 + \vartheta)$, $p = \pi\varepsilon$, $v = n\varphi$, oder, auf Grundlage von (49) S. 822,

$$T = \frac{8\,am}{27\,bR} \qquad p = \frac{\varepsilon a}{27\,b^2} \qquad v = 3\,nb \quad . \quad . \quad (56)$$

Substituieren wir die Ausdrücke aus (56) in (55), so sehen wir, dafs a, b und R sich heben; man erhält somit die reduzierte Gleichung:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (57)$$

oder

$$\varepsilon = \frac{8m}{3n - 1} - \frac{3}{n^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (58)$$

In dieser Gleichung sind nur die reduzierte Temperatur m, der reduzierte Druck ε und das reduzierte Volumen n enthalten, sonst aber keinerlei Gröfsen, welche die gegebene Substanz kennzeichnen und dieselbe von anderen Substanzen unterscheiden. Die Gleichung (57) ist die Zustandsgleichung aller Substanzen, auf welche die Formel von van der Waals anwendbar ist. Wir werden sehen, dafs viele Folgerungen aus dieser, sowie aus anderen Gleichungen, die man durch Einführung der Gröfsen m, ε und n erhält, nicht nur für Dämpfe, sondern auch für Flüssigkeiten Bestätigung finden.

Eine sehr eingehende, aber rein mathematische Untersuchung der Gleichung (58) ist von Hilton (1901) ausgeführt worden.

Die Formel (57) zeigt, dafs, wenn zwei von den drei Gröfsen m, ε, n gegeben sind, die dritte für alle Substanzen einen und denselben Wert hat, d. h., dafs z. B. bei gleichen reduzierten Temperaturen und Drucken alle Substanzen gleiche reduzierte Volumina einnehmen. Die Menge der Substanz spielt hierbei augenscheinlich keine Rolle. Diejenigen Zustände zweier Substanzen, bei welchen dieselben gleiche m, ε und n besitzen, bezeichnet man als korrespondierende Zustände. Es ist klar, dafs die kritischen Zustände ($m = 1$, $\varepsilon = 1$, $n = 1$) korrespondierende Zustände sind. Aus der Formel (57) ergiebt sich folgendes Gesetz:

Gesetz I. Trägt man auf den Koordinatenachsen die reduzierten Volumina φ und Drucke π ab, so erhält man für alle Substanzen die gleichen Isothermen, welche gleichen konstanten reduzierten Temperaturen m entsprechen.

Dies Gesetz prüfte Amagat (1896), indem er die „reduzierten“ Isothermen für verschiedene Substanzen, und zwar für CO_2, Luft und Äther und sodann für CO_2 und C_2H_4 miteinander verglich. Amagat benutzte hierzu eine äufserst sinnreiche optische Methode, die Isothermen zu vergleichen, und überzeugte sich von der Richtigkeit dieses fundamentalen Gesetzes der Theorie der übereinstimmenden Zustände.

Happel (1904) fand aber, dafs für verschiedene Gruppen von Stoffen die reduzierten Isothermen sich wesentlich voneinander unterscheiden. So bilden Äther, Benzol usw. Stoffe, die untereinander übereinstimmen; das Gleiche scheint von den einatomigen Stoffen Queck-

silber, Argon, Krypton und Xenon zu gelten. Dagegen stimmen die beiden Gruppen nicht überein und sind z. B. die reduzierten Isothermen von Quecksilber und Äther wesentlich verschieden.

Wenden wir uns nun den Formeln (15) und (16) zu, welche auf Grund der Gleichungen von **van der Waals** und **Maxwell-Clausius** die Spannkraft p des gesättigten Dampfes, sowie die specifischen Volumina σ und s dieses Dampfes und der Flüssigkeit bestimmen. Bezeichnen wir die reduzierte Spannkraft des gesättigten Dampfes mit p_1, die reduzierten Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit mit σ_1 und s_1, die reduzierte Temperatur wieder mit m. Dann ist, siehe (49), S. 822,

$$p = p_1 \pi = \frac{p_1 a}{27 b_2}, \quad \sigma = \sigma_1 \varphi = 3 \sigma_1 b, \quad s = s_1 \varphi = 3 s_1 b,$$

$$T = m (273 + \vartheta) = \frac{8 m a}{27 b R}.$$

Substituieren wir diese Werte in die Gleichungen (15) und (16), S. 806, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \left(p_1 + \frac{3}{\sigma_1 s_1}\right)(\sigma_1 - s_1) &= \frac{3}{8}\, m\, lg\, \frac{3\sigma_1 - 1}{3 s_1 - 1} \\ \left(p_1 + \frac{3}{\sigma_1^2}\right)(3\sigma_1 - 1) &= 8m \\ \left(p_1 + \frac{3}{s_1^2}\right)(3 s_1 - 1) &= 8m \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

In diesen Gleichungen sind die Koeffizienten a, b und R gleichfalls verschwunden; die Gleichungen sind **für alle Substanzen** dieselben und können zur Bestimmung von p_1, σ_1 und s_1 nach der gegebenen reduzierten Temperatur m verwandt werden. **Clausius**, **Planck**, **Silow**, **Stoletow** und **Ritter** (1902) zeigten, wie man unter Anwendung einiger Hülfsgröfsen die Gleichungen (59) auflösen kann, wenn m gegeben ist. Nehmen wir nun an, die Gleichungen (59) seien aufgelöst, und es habe sich ergeben, dafs

$$p_1 = f_1(m) \qquad \sigma_1 = f_2(m) \qquad s_1 = f_3(m) \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

Diese drei Funktionen sind für alle Substanzen dieselben; hieraus ergiebt sich eine Reihe bemerkenswerter Folgerungen. Die erste Gleichung besagt:

Gesetz II. Bei gleichen reduzierten Temperaturen besitzen alle Substanzen die gleiche reduzierte Spannkraft des gesättigten Dampfes.

Ramsay und **Young** bezeichnen die Kurve $p_1 = f_1(m)$ als **orthometrische Kurve**. Die Gleichung $\sigma_1 = f_2(m)$ giebt uns folgendes Gesetz:

Gesetz III. **Bei gleichen reduzierten Temperaturen besitzen alle Substanzen das gleiche reduzierte Volumen des gesättigten Dampfes.**

Die dritte Gleichung $s_1 = f_3(m)$ liefert uns schliefslich, wenn wir die Anwendbarkeit unserer Folgerungen auf Flüssigkeiten zugeben, das vierte Gesetz:

Gesetz IV. **Bei gleichen reduzierten Temperaturen besitzen alle Substanzen ein gleiches reduziertes Flüssigkeitsvolumen.**

Eliminiert man m aus der ersten und zweiten und sodann aus der ersten und dritten Gleichung (60), so ergiebt sich, dafs

$$\sigma_1 = F_1(p_1) \qquad s_1 = F_2(p_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (61)$$

ist, wo F_1 und F_2 für alle Substanzen gleiche Funktionen sind. Hieraus erhalten wir das

Gesetz V. **Trägt man auf den Koordinatenachsen reduzierte Volumina und Drucke ab, so erhält man für alle Substanzen ein und dieselbe Grenzkurve** (AkB in Fig. 228).

Das Gesetz II $p_1 = f_1(m)$, wo p_1 und m die reduzierte Spannkraft des gesättigten Dampfes und die reduzierte Temperatur sind, prüfte bereits van der Waals. Wir geben hier einige Beispiele, wobei wir $\vartheta + 273 = T_c$ setzen. Für SO_2 haben wir $T_c = 428{,}4^0$, $\pi = 78{,}9$ Atm., für Äther $T'_c = 463^0$, $\pi' = 36{,}9$ Atm. Ferner wissen wir, dafs bei der Temperatur $T = 412{,}9^0$ die Dampfspannung der schwefligen Säure $p = 60$ Atm. beträgt. Hierbei ist die reduzierte Dampfspannung $p_1 = 60 : 78{,}9 = 0{,}7605$, die reduzierte Temperatur $m = 412{,}9 : 428{,}4 = 0{,}964$. Bei Äther entspricht dieselbe reduzierte Dampfspannung $p'_1 = p_1 = 0{,}7605$ der wahren Dampfspannung $p' = p_1 \pi' = 0{,}7605 \times 36{,}9 = 28{,}4$ Atm. Soviel beträgt die Dampfspannung von Äther bei der Temperatur $T' = 445{,}8^0$, wie aus den Tabellen von Sajontschewskij ersichtlich ist; die reduzierte Temperatur m' ist gleich $445{,}8 : 463 = 0{,}963$. Somit sehen wir, dafs $m' = m$ ist, wenn $p'_1 = p_1$ ist. Eine Menge ähnlicher Prüfungen des Gesetzes II wurden von Nadeshdin, Natanson und Guye ausgeführt.

Bezeichnen wir die normale Siedetemperatur einer Substanz durch T_s. Da die kritischen Drucke bei vielen Substanzen nicht allzu sehr verschieden sind. so folgt aus dem Gesetze II, dafs das Verhältnis h der absoluten Siedetemperatur zur absoluten kritischen Temperatur

$$\frac{T_s}{T_c} = h \left(= \tfrac{2}{3}\right) . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (62)$$

für viele Substanzen nahezu den gleichen Wert besitzen mufs. In der That liegt das Verhältnis h zwischen 0.56 bei CS_2 und 0,73 bei

HCl. Der Mittelwert ist etwa gleich $h = \frac{2}{3}$. Statt $p_1 = f_1(m)$ können wir schreiben, da $p_1 = \frac{p}{\pi}$ und $m = \frac{T}{T_c}$ ist,

$$F\left(\frac{p}{\pi}, \frac{T}{T_c}\right) = 0 \quad \ldots \ldots \quad (62,a)$$

Van der Waals hat für diese Funktion die empirische Formel

$$lg\,\pi - lg\,p = f\,\frac{T_c - T}{T} \quad \ldots \ldots \quad (63)$$

aufgestellt, wo f ein für alle Substanzen gleicher Faktor sein soll. Die Formel (63) ist von Ramsay (1894) und von Guye und Mallet (1902) geprüft worden. Es zeigte sich, dafs für viele Substanzen f thatsächlich nahe um den Mittelwert

$$f = 3{,}1 \quad \ldots \ldots \quad (63,a)$$

herumschwankt. Für polymerisierte Substanzen werden gröfsere Werte von f erhalten. Happel (1904) fand, dafs f keine konstante Zahl, sondern eine für alle Substanzen gleiche Funktion der reduzierten Temperatur ist. Mit Hülfe der Formel (63) und der bekannten Werte von f für zwei reduzierte Temperaturen berechnet Happel die kritischen Gröfsen für Quecksilber, welche wir S. 837 angeführt haben.

Die Gesetze III und IV wurden von Mathias geprüft. Diesen Gesetzen zufolge müssen die reduzierten Volumina σ_1 und s_1 des gesättigten Dampfes, sowie der Flüssigkeit für alle Substanzen bei gleichen reduzierten Temperaturen m dieselben sein. Hieraus folgt, dafs auch die reduzierten Dichten δ_1 und d_1, d. h. das Verhältnis der Dichten δ und d des Dampfes und der Flüssigkeit zur Dichte D bei der kritischen Temperatur für alle Substanzen bei gleichen m dasselbe sein mufs, so dafs man schreiben kann

$$\delta_1 = \frac{\delta}{D} = F_1(m) \qquad d_1 = \frac{d}{D} = F_2(m) \quad \ldots \quad (64)$$

Hieraus folgt, dafs

$$\delta = DF_1(m) \qquad d = DF_2(m) \quad \ldots \quad (65)$$

ist. Die Dichte δ des gesättigten Dampfes und die Dichte d der Flüssigkeit lassen sich für alle Körper durch die gleichen Funktionen der reduzierten Temperatur ausdrücken. Diese Funktionen unterscheiden sich für verschiedene Substanzen nur durch den Proportionalitätsfaktor, welcher der kritischen Dichte proportional sein mufs. Mathias nahm für δ und d empirische Ausdrücke von der Form

$$\delta = A\,(1 - m - a\sqrt{1 - m + b^2}) \quad \ldots \quad (66)$$

$$d = B\,(m - c + h\sqrt{1 - m}) \quad \ldots \ldots \quad (67)$$

in denen A, a, b, B, c und h Konstanten sind, welche auf Grund von Versuchen bestimmt werden. Für Dämpfe von CO_2, N_2O, SO_2, C_2H_4, HCl und Äther fand Mathias in der That einander sehr nahe kommende Werte für a und b; ferner für δ die allgemeine Formel:

$$\delta = A\,[1 - m - 1{,}13\sqrt{1 - m + (0{,}579)^2}] \quad . \quad . \quad . \quad (68)$$

Für flüssige CO_2 und SO_2 sind die Koeffizienten c und h ebenfalls fast gleich; für sie ist

$$d = B\,(m - 0{,}569 + 1{,}66\sqrt{1 - m}) \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

Die Gesetze II, III und IV wurden auch von Young in einer umfangreichen Arbeit für eine grofse Anzahl von Substanzen geprüft. Wir führen die von ihm gefundenen Zahlenwerte nicht an, sondern beschränken uns darauf, zu konstatieren, dafs die oben erwähnten Gesetze in vielen Fällen Bestätigung fanden, in einigen Fällen zeigten sich jedoch auch bedeutende Abweichungen; man hat indes Ursache, dieselben dadurch zu erklären, dafs die untersuchte Substanz nicht homogen war (Polymerisation und Dissociation). Mit der Frage bezüglich der Ursachen dieser Abweichungen beschäftigten sich Guye, van der Waals und besonders Bogajewskij (1897), welcher in einer umfangreichen Abhandlung hauptsächlich den Einflufs der chemischen Konstitution einer Substanz auf die Abweichungen von den Gesetzen, zu welchen die Theorie der korrespondierenden Zustände führt, untersucht hat. Er findet, dafs bei Temperaturen, welche von der kritischen weit entfernt sind, diese Gesetze infolge von Polymerisation der Substanz vielfach aufhören gültig zu sein.

Setzen wir in die Gleichung (60) $s_1 = f_3(m)$ die Gröfsen $m = T : T_c$ und $s_1 = s : \varphi$ und bezeichnen wir das Volumen der Flüssigkeit mit v statt s, so erhalten wir

$$v = \varphi f_3\left(\frac{T}{T_c}\right).$$

Folglich ist

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{f_3'\left(\frac{T}{T_c}\right)}{f_3\left(\frac{T}{T_c}\right)} \cdot \frac{\Delta T}{T_c} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (69)$$

Hieraus ergiebt sich das

Gesetz VI. Die relative Volumenzunahme der Flüssigkeiten bei der Erwärmung ist für alle Flüssigkeiten die gleiche, wenn man bei der Erwärmung von gleichen reduzierten Temperaturen ausgeht und bis zu gleichen reduzierten Temperaturen erwärmt. In der That sind $\Delta v : v$ gleich, wenn $T : T_c$ und $\Delta T : T_c$ und folglich auch $(T + \Delta T) : T_c$ für alle Substanzen gleich sind.

Dies Gesetz giebt uns die Möglichkeit, die thermische Ausdehnung einer Flüssigkeit zu berechnen, wenn die thermische Ausdehnung einer anderen, sowie die kritischen Temperaturen beider Flüssigkeiten bekannt sind. Nimmt man an, das Volumen der einen Flüssigkeit sei gleich $v_1 = 1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3$, das der anderen gleich $v_2 = 1 + a_2 t + b_2 t^2 + c_2 t^3$, so kann man a_1, b_1 und c_1 berechnen, wenn a_2, b_2 und c_2 und die kritischen Temperaturen beider Flüssigkeiten bekannt sind. Van der Waals berechnete a_1, b_1 und c_1 für Äther, indem er für a_2, b_2 und c_2 Zahlenwerte einsetzte, welche er für sechs verschiedene Flüssigkeiten (CS_2, Chloroform, Chloräthyl u. a.) direkt bestimmt hatte. Auf diese Weise erhielt er je sechs Zahlenwerte für jede der Gröfsen a_1, b_1 und c_1. Die berechneten Zahlenwerte für a_1 kamen sowohl einander als auch dem Zahlenwerte, welchen man unmittelbar durch Messung der Ausdehnung des Äthers erhält, sehr nahe.

Wenn wir die Gröfse

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{\Delta v}{\Delta T}$$

als Ausdehnungskoeffizient bezeichnen, so giebt (69)

$$\alpha T_c = F\left(\frac{T}{T_c}\right) \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (69, a)$$

Wir können also das Gesetz VI auch so formulieren: **Das Produkt aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der absoluten kritischen Temperatur ist bei gleichen reduzierten Temperaturen eine für alle Substanzen gleiche Gröfse.**

Wir hatten die Formel, siehe (25, c), S. 666,

$$\varrho = A T (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t},$$

wo ϱ die latente Verdampfungswärme, p die Spannung des gesättigten Dampfes ist. Substituieren wir $T = m T_c$, $\sigma = \varphi \sigma_1$, $s = \varphi s_1$, $\partial p = \pi \partial p_1$, $\partial t = \partial T = T_c \partial m$, so erhalten wir:

$$\frac{\varrho}{T_c} = A m (\sigma_1 - s_1) \frac{\pi \varphi}{T_c} \frac{\partial p_1}{\partial m}.$$

Substituiert man für π, φ und $T_c = 273 + \vartheta$ ihre Werte aus (49), S. 822, so ergiebt sich

$$\frac{\varrho}{T_c R} = \tfrac{3}{8} A m (\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p_1}{\partial m}.$$

Die Gröfse R ist umgekehrt proportional dem Molekulargewicht μ; man kann daher schreiben

$$\frac{\varrho \mu}{T_c} = C m (\sigma_1 - s_1) \frac{\partial p_1}{\partial m},$$

wo C ein konstanter Faktor ist. Auf Grund der Gesetze I, II und III ist die ganze rechte Seite eine Funktion der reduzierten Temperatur und für alle Substanzen die gleiche, d. h.

$$\frac{\varrho \mu}{T_c} = \Phi(m) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (70)$$

Gesetz VII. Das Produkt aus der latenten Verdampfungswärme und dem Molekulargewicht, dividiert durch die absolute kritische Temperatur ist eine Gröfse, welche bei gleichen reduzierten Temperaturen für alle Substanzen dieselbe ist. Die Gröfsen μ und T_c sind für eine gegebene Substanz konstant, und daher können wir schreiben: $\varrho = C\Phi(m)$, wo C eine von der Natur des Körpers abhängige Konstante ist. Aus der letzteren Gleichung ergiebt sich das

Gesetz VIII. Die latente Verdampfungswärme ist für alle Substanzen in gleicher Weise von der reduzierten Temperatur abhängig.

Sind bei den Temperaturen m_1 und m_2 die latenten Verdampfungswärmen der einen Substanz ϱ_1 und ϱ_2, der anderen Substanz ϱ_1' und ϱ_2', so haben wir $\varrho_1 : \varrho_2 = \varrho_1' : \varrho_2'$.

Das Gesetz VII prüfte van der Waals, wobei er folgende Zahlenwerte erhielt:

	Wasser	Äther	Aceton	Chloroform	CCl_4	CS_2
$p =$	7,5	1	1,41	1,49	1,57	2,03
$\varrho =$	489	90	126,5	60	45	82
$\frac{\varrho \mu}{T_c} =$	1,35	1,31	1,44	1,35	1,34	1,15

Die Gröfsen ϱ sind die latenten Verdampfungswärmen bei gleichen reduzierten Temperaturen m und folglich verschiedenen Temperaturen t; statt der letzteren ist hier die Spannung p (in Atmosphären) gesättigter Dämpfe bei diesen Temperaturen t angegeben.

Das Gesetz VIII ist wohl noch keiner näheren Prüfung unterzogen worden. Die rein empirischen Formeln, welche dazu benutzt werden, um die Abhängigkeit der Gröfse ϱ von t auszudrücken, stimmen mit diesem Gesetze nicht überein.

Wir haben bisher die acht wichtigsten und interessantesten Gesetze, zu denen die Lehre von den korrespondierenden Zuständen führt, abgeleitet. Von verschiedenen Forschern sind aber noch zahlreiche andere Gesetze abgeleitet worden, die sich ebenfalls auf die reduzierten Gröfsen beziehen. Wir wollen einige von ihnen kurz besprechen.

Dieterici (1901) fand empirisch, dafs bei isothermer Verdampfung die äufsere Arbeit ein Maximum hat bei der reduzierten Temperatur 0,77. Stefan Meyer (1902) zeigte, dafs ein derartiges Gesetz sich theoretisch ableiten läfst, wobei aber die reduzierte Temperatur 0,7 erhalten wird. Auf S. 646 haben wir bereits auf diese Arbeit hingewiesen.

Wroblewski (1888) hat folgenden Satz aufgestellt: Für verschiedene Gase haben bei korrespondierenden Temperaturen die Spannungen, für welche das Produkt pv ein Minimum wird, die gleichen reduzierten Werte.

Darzens (1896) fand den Satz: Die Differenz der molekularen Entropien (Entropie multipliziert mit dem Molekulargewicht) zwischen zwei Zuständen A und B ist für alle Körper von ähnlicher molekularer Konstitution die gleiche, wenn man korrespondierende Zustände betrachtet.

Young stellte den Satz auf: Die Gröfse $\frac{pv\mu}{T}$, wo μ das Molekulargewicht bedeutet, hat in korrespondierenden Zuständen für alle Körper den gleichen Wert.

Dan. Berthelot hat sich in einer Reihe von Arbeiten mit der Frage nach den korrespondierenden Zuständen beschäftigt und mehrere neue Sätze aufgestellt. Er benutzte z. B. den folgenden Ausdruck für die Dichte d einer Flüssigkeit:

$$\frac{d}{d_c} = 2\left(2 - \frac{T}{T_c}\right),$$

wo d_c die kritische Dichte bedeutet.

Guilbault stellte mehrere Sätze auf, die sich auf die Kompressibilität von Salzlösungen in korrespondierenden Zuständen beziehen.

Endlich hat Bakker (1896) ebenfalls eine Reihe von Gesetzen aufgestellt, welche sich aus der Theorie der korrespondierenden Zustände ergeben und sich auf die innere latente Verdampfungswärme, auf die Wärmekapazitäten, die Entropie, die Energie, die freie Energie und auf die Geschwindigkeit des Schalles beziehen. Wir erwähnen hier nur zwei dieser Gesetze: bei korrespondierenden Zuständen sind die Wärmekapazitäten umgekehrt proportional den Molekulargewichten; bei korrespondierenden Zuständen sind die Geschwindigkeiten des Schalles direkt proportional den kritischen Temperaturen und umgekehrt proportional den Molekulargewichten.

Van der Waals, Kamerlingh-Onnes, Curie, Natanson, Meslin und Ssonin haben gezeigt, dafs die Theorie der korrespondierenden Zustände sich nicht nur auf Grund der Gleichung von van der Waals, sondern auch auf Grund anderer Gleichungen von viel allgemeinerer Form aufbauen läfst.

Wie wir sahen, werden die verschiedenen oben angeführten Gesetze nur in beschränktem Maße von den direkt beobachteten Erscheisc· scheinungen bestätigt. Es haben sich daher verschiedene Forscher die Frage vorgelegt, ob die Theorie der korrespondierenden Zustände sich nicht vielleicht derartig in ihren Grundlagen abändern liefse, dafs eine gröfsere Übereinstimmung mit der Wirklichkeit erreicht würde. In dieser Richtung bewegt sich die preisgekrönte Arbeit von Frau K. Meyer, geb. Bjerrum (1900), welche gezeigt hat, dafs sich eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung herstellen läfst, wenn man als Einheit nicht die kritische Temperatur T_c, sondern eine Temperatur $T_c + a$ annimmt, wo a eine für jeden Stoff empirisch zu bestimmende Konstante ist. Ebenso ist auch die Einheit des Volumens etwas abweichend vom kritischen Volumen anzunehmen. Dan. Berthelot (1900) hat diesen Gedanken weiter entwickelt, indem er Gröfsen von der Form

$$\frac{T - T_m}{T_c - T_m} \quad \text{und} \quad \frac{V - V_m}{V_c - V_m}$$

einführte. Hier beziehen sich T_c und V_c auf den kritischen Zustand; T_m und V_m sind konstante, für jede Substanz empirisch zu bestimmende Gröfsen. Auch Guye und Mallet bestätigten die Richtigkeit der von K. Meyer gefundenen Resultate.

In einer anderen Arbeit (1900) zeigte Dan. Berthelot, dafs die von Lorentz angegebene Zustandsgleichung (45, a), S. 812, zu der reduzierten Gleichung

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3\,n - 0{,}7 - 0{,}3\,m) = 8\,m \quad . \; . \; . \quad (71)$$

führt, welche sich wesentlich von der Gleichung (57), S. 845, unterscheidet und in guter Übereinstimmung ist mit den Beobachtungen.

Litteratur.

Zu § 2.

Regnault: Mém. de l'Acad. **26**, 163, 1862; Rel. des Exper. 2.
E. Wiedemann: W. A. **2**, 195, 1877.
P. A. Müller: W. A. **18**, 94, 1883.
W. Jäger: W. A. **36**, 165, 1889.
Amagat: Compt. rend. **130**, 1443, 1900; Journ. de phys. (3) **9**, 417, 1900.

Zu § 3.

Amagat: Ann. chim. et phys. (4) **29**, 246, 1873; **28**, 456, 1883; (5) **22**, 353, 1881; (6) **29**, 1, 1893; Compt. rend. **73**, 183, 1871; **75**, 479, 1872; **99**, 1153, 1884; **113**, 450, 1891; **115**, 638, 1892; Rapports, prés. au Congrès internat. de phys. **1**, 551, 1900; Phys. Zeitschr. **1**, 530, 1900.

Horstmann, Hirn, Wüllner und Grotrian, Schoop, Dieterici, Battelli, Ramsay and Young, Wroblewski: s. Litteratur zu § 9, Kap. XII, S. 785.
Mack: Compt. rend. **127**, 361, 1898; **132**, 952, 1035, 1901.
Bestelmeyer und Valentiner: D. A. **15**, 61, 1904; Münch. Ber. **33**.
Rose-Innes and Young: Phil. Mag. (5) **44**, 80, 1897; **45**, 102, 1898; **47**, 353, 1899; **48**, 213, 1899.
S. Young: Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 193, 1899.
Verschaffelt: Communicat. from. the phys. Labor. of Leyden, No. 45, 47, 1899.

Zu § 4.

Van der Waals: Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Übersetzt von Roth, Leipzig 1881; 2. Teil, Leipzig 1900; Boltzmann, Jubelband, S. 305, 1904; Bosscha, Jubelband, S. 47, 1901; Versl. K. Ak. van Wet. 1900—1901, p. 586, 614, 701.
Boltzmann: Vorles. über Gastheorie, 2. Teil, S. 1—177. Leipzig 1898.
O. E. Meyer: Die kinetische Theorie der Gase, S. 298. Breslau 1877.
Ssonin: Prot. d. phys.-chem. Abt. der Warschauer Naturf.-Ges. (russ.) 1889, Nr. 5, S. 10; Nr. 6, S. 5.
Jäger: Wien. Ber. **101**, 1520, 1892.
James Thomson: Proc. R. Soc. **28**, 1871.
Guye et Friederich: Arch. sc. phys. (4) **9**, 505, 1900; Phys. Zeitschr. **1**, 606, 1900; Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 380, 1901.
Häntzschel: D. A. **16**, 565, 1905; Verh. d. phys. Ges. 1905, S. 61.
Maxwell: Nature (engl.) **11**, v. 4. und 11. März 1875.
Clausius: W. A. **9**, 337, 1880; **14**, 279, 492, 1881; Mechan. Wärmetheorie **2**, 185, 203, 1891.
Planck: W. A. **13**, 535, 1881; Thermodynamik, S. 129. Leipzig 1897.
Nadeshdin: Phys. Untersuchungen, Kiew, S. 116; Exners Repert. **23**, 712, 1887.
Grimaldi: Gazz. chim. ital. **16**, 63, 1886; Beibl. **10**, 562, 1886.
Konowalow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **18**, Abt. f. Chem., S. 398, 1886.
Gibbs: Trans. of the Connect. Acad. 2.
Goldhammer: Thermodynamische Oberfläche des Wassers. Moskau 1884. (Sapiski d. K. Mosk. Univers., phys.-chem. Abt., Heft 6, 1884.)
Boynton: Phys. Rev. **11**, 291, 1901.
Hirsch: D. A. **69**, 456, 1899.
Dan. Berthelot: Journ. de phys. (3) **8**, 521, 1899.
Korteweg: Arch. néerl. **24**, 295, 1890.
Bluemcke: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 153, 407, 1890; **8**, 554, 1891; **9**, 78, 722, 1892.
Kuenen: Diss. Leyden 1892; Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 38, 1893; Beibl. **16**, 521, 1892; **17**, 21, 1893.

Zu § 5.

Clausius: W. A. **9**, 337, 1880; **14**, 279, 692, 1881; Ann. chim. et phys. (5) **30**, 433, 1883.
Planck: W. A. **13**, 535, 1881.
Bluemcke: Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. **30**, 110, 1886; Landolt, Tabellen, S. 83. Berlin 1894.

Stoletow: Mosk. Ges. d. Nat. **5**, Heft 1, S. 3, 1892.
Sarrau: Compt. rend. **94**, 639, 718, 845, 1882; **110**, 880, 1890.
Fitzgerald: Proc. R. Soc. **42**, 216, 1887.
Hirn: Théorie méc. de la chaleur. **1**, 93. Paris 1865 (erste Formel); Ann. chim. et phys. (4) **10**, 365, 1867 (zweite Formel).
Gustav Schmidt: Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **11**, 649, 771, 1867.
Kamerlingh-Onnes: K. Ak. van Wetensch. Amsterdam 1881; Beibl. **5**, 718, 1881.
Amagat: Compt. rend. **94**, 847, 1882.
Violi: Rend. Acc. Lincei **4**, 285, 316, 462, 513, 1888.
Tait: Proc. Edinb. Soc. **16**, 65, 1889; **18**, 265, 1891; Nature (engl.) **45**, 80, 152, 199, 1891.
Rankine: Phil. Trans. 1854, p. 336.
Thomson and Joule: Phil. Trans. 1854, p. 321; 1862, p. 579.
Dupré: Ann. chim. et phys. (4) **1**, 168, 185, 1864.
Reye: Pogg. Ann. **96**, 424, 1855.
Recknagel: Pogg. Ann., Ergbd. **5**, 563, 1872.
Gouilly: Compt. rend. **93**, 1134, 1881.
Bertrand: Compt. rend. **105**, 389, 1887.
Zeuner: Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. **11**, 41, 1867; Civilingen. **13**, 342, 1867; **27**, 449, 1881; Technische Thermodynamik **2**, 227. Leipzig 1890.
Ledoux: Théorie des machines à froid. Paris (Dunod) 1878.
Sarrau: Compt. rend. **110**, 880, 1890.
Jäger: Wien. Ber. **101**, 1675, 1892.
Battelli: Ann. chim. et phys. (7) **3**, 409, 1894; **5**, 256, 1895; **9**, 409, 1896.
Schiller: W. A. **40**, 149, 1890.
Sutherland: Phil. Mag. (5) **35**, 111, 1893.
Antoine: Compt. rend. **108**, 896, 1889; **110**, 1122, 1890.
Andrews: Phil. Mag. (5) **1**, 78, 1876; Proc. R. Soc. **24**, 455, 1876.
Ritter: W. A. **3**, 447, 1878.
Güldberg: Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ingen. **12**, 673, 1868.
Brillouin: Journ. de phys. (3) **2**, 113, 1893.
G. Schmidt: Abh. böhm. Ges. d. Wiss. **6**, Prag 1867; W. A. **11**, 171, 1880.
Thiesen: W. A. **24**, 467, 1885; **63**, 329, 1897.
Lagrange: Bull. Accad. Belg. **76**, 171, 1883.
H. A. Lorentz: W. A. **12**, 660, 1881.
Boltzmann: Zittingsverl. Kon. Ak. d. Wet. Amsterdam 1898—1899, p. 477.
G. Jäger: Wien. Ber. **99**, 681, 861, 1890; **105**, 15, 1896.
Dieterici: W. A. **69**, 685, 1899.
Van Laar: Mus. Teyl. (2) **7**, 1901; Beibl. **25**, 506, 1901.
Starkweather: Amer. Journ. of Sc. (4) **7**, 129, 1899.
Boltzmann u. Mache: W. A. **68**, 350, 1899.
Göbel: Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 471, 1904; **49**, 129, 1904.
Reinganum: D. A. **6**, 533, 549, 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 237, 1901; Phys. Zeitschr. **1**, 176, 1900; Diss. Göttingen 1899; Lorentz, Jubelband, S. 574, 1900.
Tumlirz: Wien. Ber. **108**, 1395, 1900.
Callendar: Proc. R. Soc. **67**, 266, 1900.
Rose-Innes and Young: s. zu § 3.
Amagat: Compt. rend. **128**, 538, 566, 649, 1899; Journ. de phys. (3) **8**, 353, 357, 1899; Rapports, prés. au Congr. internat. de phys. **1**, 571, 1900.
Kamerlingh-Onnes: Versl. k. Ak. van Wet. 1901—1902, p. 136; Comm. Phys. Lab. Leyden, No. 71, 74; Bosscha, Jubelbd., S. 874, 1901.

Zu § 6.

Mathias: Le Point critique des Corps purs, Paris 1904 (255 Seiten), enthält eine sehr vollständige Darstellung. Kürzer: Rapports, prés. au Congr. internat. de phys. **1**, 550, 1900.
Cagniard de la Tour: Ann. chim. et phys. (2) **21**, 127, 178, 1822; **22**, 140, 1823; **23**, 410, 1823.
Drion: Ann. chim. et phys. (3) **56**, 5, 1859.
Thilorier: Ann. chim. et phys. (2) **60**, 427, 1835.
Faraday: Phil. Trans. 1845, p. 155; Pogg. Ann., Ergbd. **2**, 193, 1848.
Mendelejew: Chem. Journ. v. Sokolow u. Engelhardt **3**, 81, 1860; Pogg. Ann. **141**, 618, 1870.
Andrews: Phil. Trans. **159** II, 583, 1869; **166**, 421, 1876; **178** A, 45, 1887; Pogg. Ann., Ergbd. **5**, 64, 1871.
Thiesen: Zeitschr. f. komprim. u. flüssige Gase **1**, 86, 1897; Beibl. **21**, 953, 1897.
Avenarius: Pogg. Ann. **151**, 303, 1874; Bull. de Moscou **47**, No. 3, 1873.
Mathias: Journ. de phys. (2) **9**, 449, 1890; Compt. rend. **119**, 404, 849, 1894.
Bakker: Journ. de phys. (3) **6**, 131, 1897.
Frankenheim: Die Lehre von der Kohäsion, S. 86, 1836; Journ. f. prakt. Chemie **23**, 401, 1841.
Sajontschewski: Iswestijn der Kiew. Univers. 1878, Nr. 4, S. 21; Nr. 8, S. 29.
Ostwald: Lehrb. d. allg. Chemie, 2. Aufl., **1**, 537, 1891.
Grätz: W. A. **34**, 25, 1888.
Guye et Friedrich: Arch. sc. phys. (4) **9**, 505, 1900; Phys. Zeitschr. **1**, 606, 1900.
Wolf: Ann. chim. et phys. (3) **49**, 272, 1857.
Drion: Ann. chim. et phys. (3) **56**, 221, 1859.
Guye: Arch. des sc. phys. (3) **23**, 197, 1890; Compt. rend. **141**, 1128, 1890; Journ. de phys. (2) **9**, 312, 1890; Ann. chim. et phys. (6) **21**, 206, 1890.
Heilborn: Arch. des sc. phys. (3) **26**, 9, 127, 1891.
Janssen: Inaug.-Diss. Leyden 1877, S. 50; Beibl. **2**, 136, 1878.
S. Young: Phil. Mag. (5) **34**, 503, 1892; **37**, 1, 1894.
Dieterici: W. A. **69**, 685, 1899; D. A. **5**, 51, 1901; **12**, 144, 1903; Phys. Zeitschr. **1**, 73, 1900.
Young and Thomas: Trans. Chem. Soc. 1893, p. 1251.
Ramsay: Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 106, 1894.
Nadeshdin: Physikal. Unters., S. 111. Kiew 1887.
Kanonnikow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **33**, chem. Abteil., S. 197, 1901.
Dan. Berthelot: Journ. de phys. (3) **10**, 611, 1901.
Dan. Berthelot (Formel für das Molekulargewicht): Compt. rend. **128**, 606, 1899; s. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. u. phys. Chem. **3**, 22. Braunschweig 1900.
Bogajevski: Über verschiedene Zustände der Substanz. Sapisk. d. K. Akad. d. Wiss. (7) **5**, Nr. 13, 1897.
R. Helmholtz: W. A. **27**, 521, 1886.
Aitken: Nature (engl.) **23**, 195.
Preston: Phil. Mag. (5) **42**, 231, 1896.

Zu § 7.

Nadeshdin: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 157, 536, 1882; **15**, 25, 1883; **16**, 74, 222, 1884; Iswest. d. Kiew. Univers. **6**, 32, 1885; Mél.

phys. et chim. tirés du Bull. de St.-Petersb. **12**, 299, 1885; Repert. d. Phys. **23**, 639, 708, 1887.
Radice: Diss. (Thèse). Genf 1899.
Cailletet et Colardeau: Journ. de phys. (2) **10**, 333, 1891; Compt. rend. **106**, 1489, 1888; **112**, 1170, 1891.
Grimaldi: Rend. Acc. di Roma (5) **1**, 79, 1892.
Mathias: Compt. rend. **115**, 35, 1890; Ann. de Tolouse **5**, 1891; Compt. rend. **139**, 359, 1904.
Amagat: Journ. d. phys. (3) **1**, 292, 1892; Compt. rend. **114**, 1093, 1892.
Kuenen: Arch. Néerl. (2) **1**, 345, 1898.
Young: Phil. Mag. (5) **50**, 291, 1900.
Dewar: Proc. R. Soc. **73**, 251, 1904.
J. Chappuis: Compt. rend. **118**, 976, 1894.
Galizin und Willip: Bull. Acad. des sc. de St. Pétersb. (5) **11**, 117, 1899; Rapports, prés. au Congrés de phys. **1**, 668, 1900; W. A. **50**, 521, 1893.
Altschul: s. Ostwald, Hülfsb. f. phys.-chem. Messungen, S. 139. Leipzig 1893.
Wroblewski: W. A. **29**, 428, 1886.
Jamin: Compt. rend. **96**, 1448, 1883; **97**, 10, 1883; Journ. de phys. (2), **2**, 391, 1883.
Battelli: Nuovo Cim. (3) **33**, 22, 57, 1893; Mem. R. Accad. di Torino (2) **40**, **42**, **44**, 1890—1894.
Zambiasi: Atti R. Acc. dei Lincei **1**, 423, 1892; **2**, 21, 1893; Journ. de phys. (3) **2**, 274, 1893.
Galizin: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **22**, 265, 1890; Mosk. Ges. d. Nat. **4**, Heft 2, S. 5, 1891; Journ. de phys. (3) **1**, 474, 1892; W. A. **50**, 521, 1893.
Pellat: Journ. de phys. (3) **1**, 228, 1892.
Gouy: Compt. rend. **115**, 720, 1892; **116**, 1289, 1893; **121**, 201, 1895.
Villard: Ann. chim. et phys. (7) **10**, 396, 1897; Journ. de phys (3) **5**, 257, 453, 1896.
De Heen: Bull. Acad. d. Belg. (3) **24**, 267, 1892; **25**, 695, 1893; **31**, 147, 379, 1896; Les légendes du point critique, Liège 1901; Les dernières mésaventures du point critique, Liège 1901.
Dwelshauvers-Dery: Bull. de l'Acad. de Belg. (3) **30**, 570, 1895; **31**, 277, 1896.
Traube: D. A. **8**, 267, 1902; Phys. Zeitschr. **4**, 50, 569, 1902—1903; Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 225, 1903.
Traube und Teichner: Verh. d. phys. Ges. **5**, 235, 1903.
Teichner: D. A. **13**, 595, 1904.
Guye et Mallet: Arch. sc. phys. (4) **13**, 30, 129, 274, 462, 1902.
Rothmund: Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 241—242, 1904 (Referat einer Arbeit von Traube).
v. Hirsch: D. A. **1**, 655, 1900.
Kuenen: Arch. Néerl. (2) **1**, 22, 270, 331, 342, 1898; Commun. of the Labor. of Phys., Leyden, No. 1, 4, 8, 11, 13, 17, 1898.
Villard: Ann. chim. et phys. (7) **10**, 387, 1897.
Kamerlingh-Onnes: K. Ak. Wetensch., p. 651; Amsterdam 1901; Commun. of the Labor. of Phys., No. 68. Leyden 1901.
Centnerszwer: Zeitschr. f. Phys. Chem. **46**, 427, 1903; **49**, 199, 1904.
Stoletow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 303, 1893; **26**, 26, 1894; Mosk. Ges. d. Nat. **5**, Heft 1, S. 1, 1892; Phys. Revue (deutsch) **2**, 44, 1892.

Avenarius: Pogg. Ann. **151**, 303, 1874; Bull. de Moscou **47**, No. 3, p. 117, 1873.
Sajontschewski: Iswest. d. Kiew. Universität 1878, Nr. 4, S. 21; Nr. 8, S. 29.
Pawlewski: Chem. Ber. **15**, 2463, 1882; **16**, 2633, 1883; **21**, 2141, 1888.
Straufs: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12**, 207, 1880; **14**, 511, 1882.
Nadeshdin: s. oben.
Shuk: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **13**, 239, 411, 1881; **14**, 157, 1882; **16**, 304, 1884; Iswest. d. Kiew. Universität 1884 (November).
Kannegiefser: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 304, 1884 (Abhandlung von Shuk).
Djatschewski: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **16**, 304, 1884 (Abhandlung von Shuk).
Guldberg: Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 374, 1890.
Guye: Bull. soc. chim. (3) **4**, 262, 1890.
Bulatow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 69, 1899.
Cailletet et Colardeau (Wasser): Compt. rend. **106**, 1489, 1888.
Battelli (Wasser): Mem. R. Accad. di Torino (2) **41**, 1890.
Chas T. Knipp: Phys. Rev. **11**, 129, 1900.
Traube und Teichner (Wasser): D. A. **13**, 620, 1904.
Happel: D. A. **13**, 340, 1904.

Zu § 8.

Straufs: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **12**, 207, 1880; **14**, 511, 1882.
Cailletet: Journ. de phys. (1) **9**, 192, 1880; (2) **2**, 389, 1883; Compt. rend. **90**, 210, 1880; **92**, 901, 1881; **96**, 1448, 1883.
Andrews: Phil. Mag. (5) **1**, 78, 1876; Phil. Trans. **178** A, 45, 1887; Proc. R. Soc. **23**, 514, 1876.
Cailletet et Hautefeuille: Compt. rend. **92**, 901, 1881.
Hannay: Proc. R. Soc. **33**, 294, 1882.
Pictet: Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 26, 1895.
Guthrie: Phil. Mag. (5) **18**, 30, 497, 1884.
Ostwald: Lehrb. d. allgem. Chemie II, **2**, 2. Aufl., S. 683—684, 1896.
Rothmund: Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 433, 1898.
Schreinemakers: Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 585, 1899.
Friedländer: Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 385, 1901; Diss. Leipzig 1901.
Konowalow: D. A. **10**, 360, 1903; **12**, 1160, 1903.
Bredig: D. A. **11**, 218, 1903.
Van der Waals: Arch. néerland. **24**, 1, 1890; Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 133, 1890; Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, 2. Teil. Leipzig 1900.
Duhem: Traité élément. de Mec. chim. **4**, 1899.
Caubet: Liquéfaction des Mélanges gazeux, Paris 1901; Mém. de la Soc. d. Sc. phys. et natur. de Bordeaux (6) **1** und **3**; Compt. rend. **130**, 167, 828, 1900; **131**, 108, 1200, 1900; **132**, 128, 1901; Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 257, 1902; **49**, 101, 1904.
Kuenen: Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 38, 1893; **24**, 667, 1897; **41**, 43, 1902; Diss. Leyden 1892; Arch. néerland. **26**, 374, 1893.
Lorentz: W. A. **12**, 134, 1881.
Verschaffelt: Vorsl. K. Ak. v. Wetensch., Amsterdam, 28. Dez. 1898; Diss. Leyden 1899; Arch. néerland. (2) **5**, 644, 1899.
Ansdell: Proc. R. Soc. **34**, 113, 1882.
Dewar: Proc. R. Soc. **30**, 538, 1880.

G. C. Schmidt: Lieb. Ann. **266**, 266, 1891.
Hannay and Hogarth: Proc. R. Soc. **29**, 324, 1879; **30**, 178, 1880; Chem. News **41**, 103, 1880.
Pictet: Compt. rend. **120**, 6, 1895.
Centnerszwer: Zeitschr. f. Phys. Chem. **46**, 427, 1903; **49**, 199, 1904; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, chem. Teil, 742, 897, 1903; Diss. St. Petersburg 1903.

Zu § 9.

Clausius: Pogg. Ann. **82**, 274, 1851.
Dühring: Neue Grundgesetze zur rationellen Physik, S. 73, 1878.
Van der Waals: Kontinuität u. s. w. **1**, 129. Leipzig 1881.
Clausius: W. A. **14**, 279, 692, 1881.
Planck: W. A. **13**, 535, 1881.
Amagat: Compt. rend. **123**, 30, 83, 547, 1896; Rapports, prés. au Congrés internat. de phys. **1**, 571—582, 1900.
Hilton: Phil. Mag. (6) **1**, 579, 1901; **2**, 108, 1901.
Ritter: Wien. Ber. **111**, 1046, 1902.
Raveau: Journ. de phys. (3) **6**, 432, 1897.
Reinganum: Diss. Göttingen 1899.
Happel: D. A. **13**, 340, 1904.
Ramsay: Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 106, 1894.
Guye et Mallet: Arch. sc. phys. et natur. (4) **13**, 30, 129, 274, 462, 1902.
Dieterici: D. A. **6**, 869, 1901.
Stefan Meyer: D. A. **7**, 937, 1902.
Dan. Berthelot: Compt. rend. **128**, 552, 606, 1899; **130**, 115, 1900; **131**, 175, 1900; Journ. de phys. (4) **2**, 186, 1903.
Guilbault: Thèse, Toulouse, No. 20, 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 385, 1897.
Frau Kristine Meyer, geb. Bjerrum: Schrift. d. kgl. Dän. Ak. d. Wiss. (6) math.-naturw. Reihe **9**, 3, 1900; Zeitschr. f. phys. Chem. **32**, 1, 1900.
Silow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 169, 1882 (Abhdl. v. Stoletow).
Stoletow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **14**, 167, 1882.
Ramsay und Young: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 237, 433, 1887.
Kamerlingh-Onnes: K. Ak. v. Wetensch., Amsterdam 1881; Beibl. **5**, 718, 1881.
Curie: Arch. sc. phys. (3) **26**, 13, 1893.
Meslin: Compt. rend. **116**, 135, 1893.
Natanson: Compt. rend. **109**, 855, 890, 1889; Arch. sc. Phys. (3) **28**, 1, 1892.
Ssonin: Prot. d. phys.-chem. Abt. d. Warsch. Naturf.-Ges. 1889, Nr. 7, S. 1.
Mathias: Compt. rend. **112**, 85, 1891; Journ. de phys. (2) **7**, 568, 1888; Phys. Revue (deutsch) **1**, 678, 1892.
Guye: Arch. sc. phys. (3) **31**, 164, 463, 1894.
Young: Phil. Mag. (5) **30**, 423, 1890; **33**, 153, 1892; **34**, 507, 1892; Phys. Revue (deutsch) **1**, 385, 1892.
Van der Waals jr.: K. Ak. v. Wetensch., Amsterdam **5**, 248, 1896—1897.
Bogajevski: Sapiski d. russ. Ak. d. Wiss. (7) **5**, Nr. 13, S. 65.
Bakker: Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 127, 507, 1896.

Vierzehntes Kapitel.

Gleichgewicht sich berührender Körper. Phasenregel. Lösungen.

§ 1. **Einleitung.** Wir haben nun noch eine umfangreiche Gruppe von wichtigen Erscheinungen zu betrachten. Einige von diesen Erscheinungen haben wir bereits ausführlich besprochen, andere nur flüchtig gestreift und wieder andere bisher überhaupt noch nicht erwähnt. Unsere Aufgabe besteht jedoch nicht sowohl in der Ergänzung des bereits Betrachteten und in der Besprechung neuer Erscheinungen. sondern in der Zusammenfassung einer zahlreichen Gruppe verschiedenartiger Erscheinungen unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt, in der Zurückführung derselben auf ein allgemeines Prinzip und schliefslich in der Entwickelung der Eigenschaften dieser Erscheinungen und der Gesetze, welchen sie folgen, auf Grundlage eines gewissen charakteristischen, wenn auch rein äufserlichen Merkmals derjenigen Bedingungen, unter welchen alle diese Erscheinungen erfolgen. Dieses gemeinsame charakteristische Merkmal ist die direkte Berührung verschiedenartiger Körper, wobei die Verschiedenartigkeit sowohl eine chemische als auch eine physikalische sein kann. Die Erscheinungen, welche uns die Lösungen darbieten, bilden einen umfangreichen und besonders wichtigen Abschnitt dieses Kapitels.

Die Entwickelung der Fragen, die wir in diesem Kapitel betrachten wollen, wurde gleichzeitig einerseits von Forschern, welche sich speziell der Thermodynamik gewidmet haben, andererseits von Chemikern ausgeführt.

Alle diese Fragen gehören dem Gebiete jener neu entstandenen umfangreichen Wissenschaft an, welche man als physikalische Chemie bezeichnet. Die Besprechung dieser Fragen in den Lehrbüchern der Physik stöfst auf mancherlei Schwierigkeiten, auf welche wir sofort hinweisen wollen. Diese Schwierigkeiten zeigen, dafs es notwendig ist, aus dem umfangreichen Material eine geeignete Auswahl zu treffen und sie erklären das Fehlen mancher Kapitel denjenigen Lesern, welche etwa erwarten, in einem Lehrbuche der Physik eine ausführliche Behandlung des ganzen umfangreichen Gebietes der physikalisch-chemischen Erscheinungen zu finden. Die hauptsächlichsten Schwierigkeiten sind folgende:

1. Viele der hierher gehörigen, innig miteinander verknüpften Fragen haben einen rein chemischen Charakter und verlangen soviel

chemische Vorkenntnisse, dafs die Erörterung dieser Fragen in einem Lehrbuche der Physik sich als unmöglich erweist.

2. Einige, und zwar die wichtigsten der hierher gehörigen Erscheinungen stehen im engsten Zusammenhange mit verschiedenen elektrischen Erscheinungen, wie z. B. die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen, die Erscheinungen der Elektrolyse, die Wirkungsweise galvanischer Elemente u. a. Diese Erscheinungen müssen einem anderen Gebiete der Physik zugeteilt werden, und werden wir daher in Bd. IV noch einmal auf die Erscheinungen zurückkommen, denen dieses Kapitel gewidmet ist.

3. Der Begründer der Theorie sich berührender Körper, Gibbs, ferner seine Nachfolger, van't Hoff, Roozeboom, Planck, Ostwald, Riecke, Nernst, Le Chatelier, Duhem u. s. w., entwickelten diese Theorie fast ausnahmslos in so komplizierter Form, dafs eine Wiedergabe der Analyse der allgemeinsten Fälle des Kontaktes heterogener Körper unverhältnismäfsig viel Raum in Anspruch nehmen und ihrem Charakter nach diesem Lehrbuche nicht entsprechen würde. Auf die Darstellung der Theorie in der allgemeinsten Form müssen wir daher verzichten.

4. Die Theorie sich berührender Körper ist vor verhältnismäfsig kurzer Zeit entstanden, und es scheint, dafs das wissenschaftliche Material, welches sich bisher angesammelt hat, noch nicht genügend gesichtet und systematisiert worden ist, abgesehen natürlich von den oben erwähnten sehr allgemein gehaltenen Darstellungen, insbesondere von Gibbs, Planck, Duhem u. a. Aufser diesen schwierigen Darstellungen giebt es noch eine grofse Anzahl von Arbeiten verschiedener Forscher, von denen aber fast jeder von eigenem Gesichtspunkte aus und nach eigener Methode die Fragen behandelt, was jeden Versuch, diese Fragen systematisch darzulegen, bedeutend erschwert.

Wie verschiedenartig die hierher gehörigen Fragen sind, ersieht man aus folgender, bei weitem nicht vollständigen Übersicht: Übergang der Substanz aus einem Zustande in einen anderen (Schmelzen, Verdampfen), allotropische Umwandlungen, Dissociation in allen ihren Formen mit Einschlufs der Bildung von Ionen in Elektrolyten, Löslichkeit, Dampfspannung von Lösungen, Sieden der Lösungen, Erstarren der Lösungen, osmotischer Druck, Wärmeerscheinungen, welche bei dem Auflösen, sowie bei dem Verdünnen der Lösungen auftreten, allgemeine Theorie der Lösungen (Clausius, Arrhenius, van't Hoff), Kältemischungen, Kryohydrate, Diffusionserscheinungen u. s. w. Die gelösten Stoffe können feste Körper, Flüssigkeiten und Gase, das Lösungsmittel nicht nur flüssig, sondern auch fest und gasförmig sein. Der Charakter der Lösung kann ein sehr verschiedenartiger sein, je nach der Rolle, welche die chemischen Erscheinungen bei der Auflösung spielen: in dieser Beziehung genügt es, in Gedanken das Auflösen von

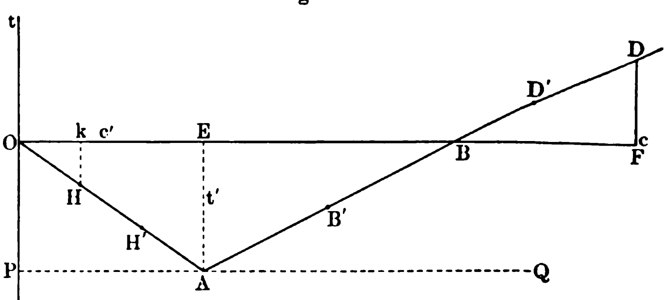
Zucker, Kochsalz und Schwefelsäure in Wasser miteinander zu vergleichen. In vorstehender Übersicht sind Fragen rein chemischen Charakters (chemisches Gleichgewicht, Reaktionsgeschwindigkeit u. a.), sowie auch alle Fragen, welche dem Gebiete der elektrischen Erscheinungen angehören und zu Bd. IV gehören, fortgelassen.

Von den oben erwähnten Fragen können wir nur diejenigen besprechen, welche für die Physik von wesentlicher Bedeutung sind. Um diese Fragen in ein System zu bringen und, soweit es möglich ist, sie zu einander in Beziehung zu setzen, müssen wir vor allem die berühmte Gibbssche Phasenregel, sowie die Plancksche Theorie verdünnter Lösungen betrachten.

Die Phasenregel läfst sich am besten an einer Reihe von Beispielen erklären; wir werden hierbei von Erscheinungen zu sprechen haben, welche uns zum Teil aus dem Elementarkursus der Physik bekannt sind, zum Teil in den vorhergehenden Kapiteln und in Bd. I bereits erwähnt wurden. Eine Ausnahme bilden die Kryohydrate, von denen noch nicht die Rede war, die aber nicht unerwähnt bleiben können, wenn wir Beispiele für die Phasenregel anführen. Wir beginnen daher mit einer Betrachtung der Kryohydrate.

§ 2. Die Kryohydrate. Betrachten wir den Vorgang, welcher sich bei der Abkühlung der Lösung irgend eines Salzes in Wasser abspielt. Nehmen wir die Koordinatenachsen tOc (Fig. 235) und wählen

Fig. 235.



wir als Ordinate die Temperatur t, als Abscissen die Konzentration c der Lösung, z. B. die in 100 Gewichtsteilen Wasser gelöste Gewichtsmenge des Salzes. Bei grofsem c erweist sich die allmählich abgekühlte Lösung bereits bei einer verhältnismäfsig hohen Temperatur t als mit Salz gesättigt; die Gröfsen c und t bestimmen hierbei die Lage eines gewissen Punktes D. Wir können sagen, dafs in D die Lösung gesättigt ist, bei weiterer Abkühlung derselben beginnt das Auskrystallisieren des Salzes aus der Lösung. Nimmt man weniger Salz, d. h. ein geringeres c, so wird der Sättigungspunkt, bei

welchem das Ausfallen des Salzes beginnt, bei einer niedrigeren Temperatur erreicht; statt D haben wir dann einen anderen Punkt D'. Indem wir c allmählich verringern, erhalten wir Punkte, deren geometrischer Ort eine gewisse Kurve $DD'BB'$ ist, welche wir der Einfachheit wegen in Form einer Geraden darstellen. Die Linie OB giebt die Salzmenge c an, welche zur Sättigung von 100 Teilen Wasser bei 0^0 erforderlich ist. Bei noch kleinerem c erweist sich die Lösung erst bei einer Temperatur unter 0^0 (im Punkte B') als gesättigt. Die Linie DB' kann man als Linie des Ausfallens des Salzes oder als Linie der Sättigung der Lösung mit Salz bezeichnen. Wenden wir uns nun den verdünnten Lösungen zu. Reines Wasser scheidet Eis bei 0^0 (Punkt O) aus; kühlt man eine verdünnte Lösung ($c = Ok$) ab, so beginnt bei einer gewissen Temperatur $Hk < 0^0$ sich aus derselben Eis auszuscheiden; betrachten wir die Lösung als ein Gemisch verflüssigten Eises mit verflüssigtem Salze, so können wir nach Analogie sagen, dafs im Punkte H die Lösung mit Eis gesättigt ist. Bei etwas gröfserem c erhalten wir statt H den Punkt H'; die Ausscheidung von Eis erfolgt bei einer niedrigeren Temperatur. Der geometrische Ort der Punkte H stellt sich in Form einer gewissen Linie OH' dar, welche man als Linie der Ausscheidung des Eises oder als Linie der Sättigung der Lösung mit Eis bezeichnen kann.

Die beiden Linien DB' und OH' schneiden sich in einem gewissen Punkte A, welcher einer bestimmten Konzentration $c' = OE$ und einer bestimmten Temperatur $t' = EA$ entspricht. Suchen wir zunächst zu beweisen, dafs jede Lösung bei ihrer Abkühlung den Punkt A, d. h. die Konzentration c' und die Temperatur t' erreichen mufs. Nehmen wir zuerst an, wir hätten eine konzentrierte Lösung, aus welcher bei ihrer Abkühlung in D Salz auszufallen beginnt; sie wird dann weniger konzentriert (c nimmt ab) und kann weiter abgekühlt werden, wobei sich wiederum Salz ausscheidet u. s. w. Es ist verständlich, dafs sich der Zustand der Lösung, welche ununterbrochen Salz ausscheidet, längs der Linie $DD'BB'$ ändern und sich dabei dem Punkte A nähern wird. Nehmen wir nun an, wir hätten eine verdünnte Lösung, für welche $c = Ok$ ist. In H beginnt die Ausscheidung von Eis; infolgedessen nimmt c zu, die Temperatur, bei welcher sich weiteres Eis ausscheidet, nimmt dagegen ab; es ist klar, dafs der Zustand der ununterbrochen Eis ausscheidenden Lösung sich der Linie OHH' entsprechend ändern und gleichfalls dem Punkte A nähern mufs, welcher auch in beiden betrachteten Fällen erreicht wird, wenn c gleich c' und zugleich t gleich t' wird.

Es fragt sich nun, was jedoch bei weiterer Abkühlung der Lösung, deren Zustand durch den Punkt A bestimmt wird, geschieht? Eine solche Lösung erstarrt als Ganzes, d. h. ohne Änderung der Konzentration c'; es scheidet sich aus ihr ein Gemenge von Salz

und Eis im konstanten Verhältnis c' : 100 aus, wobei die Temperatur t' konstant bleibt, bis die ganze Masse der Lösung erstarrt. Ein getrenntes Ausfallen von Eis oder Salz, oder aber ein Ausfallen eines Gemenges von Eis und Salz in einem anderen Verhältnis ist unmöglich, weil dann eine Lösung nachbleiben würde, in der $c > c'$ oder $c < c'$ sein würde; solche Lösungen können jedoch nicht die Temperatur t' erreichen. Das seiner Zusammensetzung nach bestimmte Gemenge, welches sich bei der Temperatur t' ausscheidet, wird als Kryohydrat, die Temperatur t' selbst als Kryohydrattemperatur bezeichnet.

Die Gröfsen c' und t' sind von der gelösten Substanz und vom Lösungsmittel, welches nicht nur Wasser, sondern auch eine andere Flüssigkeit sein kann, abhängig. Sind die Substanzen gegeben, so hängt die Zusammensetzung des Kryohydrats aufserdem noch vom äufseren Drucke p ab; bei gegebenem Drucke sind jedoch die Zusammensetzung des Kryohydrats (d. h. c') und die Kryohydrattemperatur t' vollkommen bestimmt.

Legen wir nun durch A eine der Abscissenachse parallele Gerade PQ. Die Linie OAD und die Gerade PQ teilen die ganze Fläche in vier Teile: über der Linie OAD, d. h. im Gebiete $tOAD$, haben wir ungesättigte Lösungen, wenn t nicht sehr grofs ist; unter der Linie PAQ haben wir ein Gemenge von festem Salz und Eis; die Gebiete OAP und DAQ entsprechen labilen Zuständen der Lösung und zwar DAQ einer übersättigten, OAP einer unterkühlten Lösung.

Der erste, der Kryohydrate untersuchte, war Guthrie (1875), der sie für bestimmte chemische Verbindungen hielt; für einige derselben gab er auch Formeln an, wie z. B. $2\,NaCl + 21\,H_2O$ ($t' = -23^0$), $KNO_3 + 89{,}2\,H_2O$ u. s. w. Pfaundler war der erste, der den chemischen Charakter der Kryohydrate bezweifelte; die Untersuchungen von Offer bestätigten vollkommen, dafs die Kryohydrate Gemenge und nicht chemische Verbindungen sind. Die gleichzeitigen mikroskopischen Untersuchungen der Kryohydrate von Bogorodskij (in Kasan) und Ponsot bewiesen endgültig die Unhaltbarkeit der Ansichten Guthries. Die Zusammensetzung der Kryohydrate hängt, wie bereits erwähnt wurde, vom äufseren Drucke ab; diese Abhängigkeit hat Roloff untersucht.

Kryohydrate (Ponsot schlägt die Bezeichnung „cryosels" vor) können auch aus Lösungen von Flüssigkeiten erhalten werden; so ist für eine Lösung von Alkohol in Wasser $t' = -34^0$, die Zusammensetzung aber $C_2H_6O + 8\,H_2O$. Der Begriff Kryohydrate kann verallgemeinert werden; geschmolzene Gemenge zweier Substanzen scheiden im allgemeinen beim Erkalten entweder den einen oder den anderen Bestandteil aus, und nur bei einer bestimmten Zusammensetzung des

Gemenges erstarrt letzteres, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Gemenge dieser Art werden als **eutektische** bezeichnet. Wir führen hier als Beispiele die Zusammensetzung solcher Gemenge, sowie die entsprechenden Erstarrungstemperaturen t' an:

53,14 Proz. KNO_3 + 46,86 Proz. $Pb(NO_3)_2$ . . . $t' = 207^0$
67,10 „ KNO_3 + 32,90 „ $NaNO_3$ . . . $t' = 215$
97,64 „ KNO_3 + 2,36 „ K_2SO_4 . . . $t' = 300$

62 Proz. Stearinsäure + 38 Proz. Palmitinsäure . $t' = 56$
31 „ Naphtalin + 69 Proz. Paratoluidin . . . $t' = 29,1$

In der folgenden Tabelle ist eine Reihe der Werte c und t' für einige Kryohydrate angegeben; das Lösungsmittel ist überall Wasser.

	CaO	Na_2SO_4	$CuSO_4$	KNO_3	$ZnSO_4$	Rohrzucker	NH_4Cl	$NaCl$	NaJ
$c =$	0,14	4,6	16,9	11,2	30,8	51,4	19,6	26,6	—
$t' =$	$-0,15^0$	$-0,7^0$	-2^0	$-2,7^0$	-7^0	$-8,5^0$	-15^0	-23^0	-30^0

Coppet (1899) giebt für Lösungen, richtiger Mischungen von Essigsäure und Wasser $t' = -26,75^0$ bei einer Zusammensetzung von etwa 60 Proz. Essigsäure und 40 Proz. Wasser.

Bei der Abkühlung von Mischungen zweier geschmolzener Metalle scheidet sich ebenfalls zuerst entweder nur das eine oder nur das andere der Metalle aus. Einer bestimmten Zusammensetzung entspricht die eutektische Legierung, die unverändert bei einer bestimmten Temperatur t' erstarrt. Wir führen einige Beispiele an:

59,2 Proz. Bi + 40,8 Proz. Cd . . . $t' = 144^0$
25 „ Cu + 75 „ Ag . . . $t' = 770$
45 „ Pb + 55 „ Bi . . . $t' = 127$
58,5 „ Bi + 41,5 „ Sn . . . $t' = 133$
37,5 „ Pb + 62,5 „ Sn . . . $t' = 182$

Die letzten drei Beispiele sind von Charpy (1898) angegeben. Dieser Forscher fand für die ternäre Mischung Bi + Pb + Sn die eutektische Legierung

52 Proz. Bi + 32 Proz. Pb + 16 Proz. Sn . . . $t' = 96^0$.

§ 3. **Phasenregel.** Die umfassende Bedeutung und die Verschiedenartigkeit der Fälle, in denen die Phasenregel anwendbar ist, bringen es mit sich, dafs diese Regel unter den physikalischen und chemischen Gesetzen eine völlig exzeptionelle Stellung einnimmt. Sie wurde von J. Willard Gibbs (1876), dem grofsen amerikanischen Forscher, entdeckt. In Europa haben zuerst Bakhuis Roozeboom und nach

ihm andere holländische Forscher die Bedeutung der Gibbsschen Theorie erfaſst und dieselbe als Grundlage ihrer Untersuchungen benutzt. Ihnen schlossen sich an: Duhem und Le Chatelier in Frankreich, Riecke, Planck, Ostwald u. a. in Deutschland, Meyerhoffer in Österreich u. s. w.; aus der Zahl der holländischen Forscher erwähnen wir noch Schreinemakers, Vriens, van Laar u. a.

Der Phasenregel ist ein umfangreiches Kapitel in Ostwalds „Lehrbuch der allgemeinen Chemie", zweite Auflage, Bd. II, Teil 2, S. 124 und 301 (1897) gewidmet. Ausführliche Darstellungen finden sich zuerst in einer Broschüre von Meyerhoffer (1893) und dann in den späteren Werken von Bancroft, Roozeboom, Duhem, Perrin, Planck, van Laar, Gorbow u. a.

Vor allem wollen wir nun die Terminologie feststellen, welche wir benutzen werden.

Als System sich berührender Körper oder einfach als System werden wir die Gesamtheit fester, flüssiger und gasförmiger Körper bezeichnen, welche zusammen ein gewisses Volumen v einnehmen und sich unter einem gemeinsamen Drucke p und bei der gleichen Temperatur t befinden. Hierbei soll die Gesamtheit der Körper sich im Zustande des Gleichgewichts befinden, d. h. in ihr sollen keine weiteren qualitativen oder quantitativen Änderungen chemischer oder physikalischer Natur, wie Auflösung, Diffusion, Dissociation u. s. w. vor sich gehen. Die das System bildenden Körper können sowohl gleichartige als auch ungleichartige sein. Als Beispiele von Systemen führen wir an: eine Lösung und über derselben ihr Dampf; eine Substanz, welche sich teilweise im festen, teilweise im flüssigen Zustande befindet; dieselben Körper und auſserdem über der Flüssigkeit noch Dampf; eine Lösung und der Dampf des Lösungsmittels oder die Dämpfe des Lösungsmittels und der gelösten Substanz; eine gesättigte Lösung und ein Überschuſs an gelöster Substanz; eine Lösung in Wasser, Eis und Dampf; eine gesättigte Lösung in Wasser, Dampf und ein Überschuſs an gelöster Substanz; dasselbe und auſserdem noch Eis; mehrere Flüssigkeiten, mehrere gelöste Körper und die Dämpfe der Flüssigkeiten; ein Körper mit Beimengung seiner Dissociationsprodukte u. s. w.

In jedem System werden wir Phasen und unabhängige Bestandteile oder Komponenten unterscheiden.

Den Begriff der Phase haben wir bereits mehrfach benutzt; er ist auſserordentlich einfach, und kann es wohl nie zweifelhaft sein, aus wie vielen Phasen ein System besteht. Wir bezeichneten als Phase jeden Bestandteil eines Systems, welchen man von den übrigen auf rein mechanischem Wege trennen kann. Mit anderen Worten: Phasen sind die gleichartigen Bestandteile, in welche das System zerfällt. Die Zahl der festen und flüssigen

Phasen kann unbegrenzt grofs sein; dagegen kann nur eine gasförmige Phase existieren, denn zwei sich berührende Gase können sich nicht im Gleichgewicht befinden. Ein Gasgemisch oder eine beliebige Lösung bilden eine Phase. Flüssigkeit und Dampf, zwei sich nicht vermischende Flüssigkeiten, eine gesättigte Lösung nebst einem Überschufs an gelöster Substanz enthalten zwei Phasen. Als Beispiele eines Systems, welches drei Phasen enthält, führen wir an: Wasser, Eis und Dampf; das System $CaCO_3 + CaO + CO_2$; gesättigte Lösung, Überschufs an gelöster Substanz und Dampf; Lösung, Eis und Dampf u. s. w. Ein System, welches aus gesättigter Lösung zweier Körper, einem Überschufs an beiden Körpern und Dampf oder aus gesättigter Lösung eines Körpers, einem Überschufs an letzterem, Eis und Dampf besteht, enthält vier Phasen.

Eine Phase braucht nicht ein räumlich zusammenhängendes Ganzes zu bilden; sie kann auch aus sehr vielen gleichartigen Teilen bestehen, die in den anderen Phasen des Systems zerstreut sind. So bilden z. B. die unzähligen Fettkügelchen der Milch nur eine Phase, während die Lösung von Kaseïn und Milchzucker in Wasser die zweite Phase bildet; Milch ist also an und für sich ein zweiphasiges System.

Von grofser Wichtigkeit ist der folgende Satz: die Gleichgewichtsbedingungen eines Systems sind unabhängig von den Quantitäten der einzelnen Phasen. Befindet sich also ein System im Gleichgewicht, so wird dies Gleichgewicht nicht gestört, wenn die einzelnen Phasen quantitativ beliebig verändert werden, vorausgesetzt, dafs keine Phase verschwindet und dafs die physikalischen Bedingungen, z. B. Druck und Temperatur, unverändert bleiben.

Ebenso wichtig ist der Satz: das Gleichgewicht mufs stets ein allseitiges sein, d. h. jede Phase mufs mit jeder anderen im Gleichgewicht sein, auch wenn die beiden Phasen bei der gegebenen Anordnung des Systems sich nicht direkt berühren. Wird also die Anordnung so geändert, dafs diese Phasen sich berühren, so kann dies keinen Einflufs haben auf die Bedingungen des Gleichgewichts. Wir wollen diesen Satz an einem Beispiel erläutern. Das System möge aus Äther und Wasser bestehen, und zwar sollen sich in einem geschlossenen Gefäfs befinden: am Boden eine gesättigte Lösung von Äther in Wasser, darüber eine gesättigte Lösung von Wasser in Äther und endlich ganz oben eine Mischung von Äther- und Wasserdampf. Bei gegebener Temperatur befindet sich dies offenbar dreiphasige System im Gleichgewicht, wenn die beiden flüssigen Phasen eine ganz bestimmte Zusammensetzung (Konzentration) besitzen und der Dampf ebenfalls eine bestimmte Zusammensetzung und einen bestimmten Druck hat. Die dampfförmige Phase berührt hierbei nur die eine flüssige Phase, nämlich die Lösung von Wasser in Äther. Denken wir

uns nun aber ein U-förmiges Rohr, dessen Schenkel oben durch eine horizontale Röhre miteinander verbunden sind, so dafs ein geschlossenes, ringförmiges Gefäfs entsteht. Die beiden flüssigen Phasen sollen sich nun in den beiden Schenkeln befinden, so dafs ihre Berührungsfläche im untersten Teile des Rohres gelegen ist; beide flüssigen Phasen haben also freie Oberflächen und stehen mit dem Dampfe in Berührung, welcher die oberen Teile der Schenkel und die Verbindungsröhre erfüllt. Durch diese Änderung der Anordnung werden die Gleichgewichtsbedingungen nicht geändert, d. h. die Zusammensetzung der drei Phasen und der Druck bleiben die früheren.

Die beiden obigen wichtigen Sätze wurden für gewisse Spezialfälle zuerst von Konowalow ausgesprochen.

Aufser den Phasen mufs man in jedem System noch „Stoffe" oder besser ausgedrückt „unabhängige Bestandteile" unterscheiden. Gibbs nennt sie „bodies", Bancroft „components". Wir wollen den bequemen Namen Komponenten benutzen. Es ist äufserst schwierig, eine kurze, genaue und zugleich erschöpfende, d. h. für alle möglichen Fälle passende Definition des Begriffes der Komponenten zu geben und haben gerade in letzter Zeit umfangreiche Diskussionen zwischen hervorragenden Forschern über die Richtigkeit dieser oder jener Definition stattgefunden.

Eine der gewöhnlichsten Definitionen ist wohl die folgende: als Komponenten bezeichnen wir diejenigen chemisch untereinander ungleichartigen Bestandteile des Systems, welche, wenn sie zu dem Bestande einer Phase gehören, in dieser Phase quantitative Änderungen erfahren können, deren „Konzentration" also willkürlich, d. h. unabhängig von den anderen Komponenten geändert werden kann.

Prof. Konowalow war so liebenswürdig, mir eine andere Definition, von welcher er selbst Gebrauch macht, mitzuteilen: Komponenten sind diejenigen Bestandteile eines Systems, welche aus einer Phase in eine andere auf dem Wege eines umkehrbaren Prozesses übergehen können.

Von anderen Forschern rühren zahlreiche weitere Definitionen her. Hier wären zu nennen Wald, Meyerhoffer, Planck, Bancroft, Roozeboom, Perrin, Nernst, Wegscheider, van Laar, Byk u. a.

Wir werden weiter unten sehen, dafs es in vielen Fällen vor allem darauf ankommt, die Zahl der Komponenten zu bestimmen. Planck giebt hierzu folgende Regel: „Man bilde zunächst die Zahl sämtlicher im System vorhandener chemisch einfacher Stoffe (Elemente) und scheide dann aus dieser Reihe diejenigen Stoffe als abhängige Bestandteile aus, deren Menge durch die der übrigen Stoffe in jeder Phase von vornherein bereits mitbestimmt ist; die Zahl der übrig bleibenden

Stoffe ist die Zahl der unabhängigen Bestandteile des Systems" (die wir eben als Komponenten bezeichnen).

Eine interessante Diskussion über die Zulässigkeit gewisser Definitionen des Begriffes der Komponenten ist von Wegscheider, Nernst und van Laar (1903 bis 1904) geführt worden. Eine andere gleichzeitige Diskussion zwischen Wegscheider und Byk behandelte den speziellen Fall, dafs sich in dem System optische Isomere befinden, d. h. Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung, die aber die Polarisationsebene des Lichtes nach verschiedenen Seiten drehen (Bd. II).

Zum Glück ist die Frage nach einer genauen Definition des Begriffes der Komponenten zwar theoretisch wichtig, aber praktisch von nicht so sehr grofser Bedeutung, da es wohl in den allermeisten Fällen sehr leicht ist, die Zahl der „unabhängigen Bestandteile", d. h. der Komponenten eines Systems anzugeben, wie dies aus den folgenden Beispielen ersichtlich sein wird.

Sind in einem System eine chemische Verbindung und ihre Zersetzungsprodukte enthalten, so sind nur die letzteren unabhängige Bestandteile, denn durch sie wird die Menge der Verbindung, welche im System unter den gegebenen Bedingungen existieren kann, vollkommen bestimmt. Wir führen nun einige Systeme an, welche je eine Komponente enthalten: Wasser, Eis und Dampf; ein Gemenge gelben Phosphors mit rotem; ein Gemenge rhombischen Schwefels mit monoklinem. Jede Lösung enthält wenigstens zwei Komponenten: das Lösungsmittel und die gelöste Substanz. Enthält eine wässerige Lösung aufserdem noch das Hydrat der gelösten Substanz, so ist dieses Hydrat kein besonderer unabhängiger Bestandteil, denn unter den gegebenen Bedingungen wird die Menge desselben durch die Menge des Wassers und der gelösten Substanz bestimmt. Ein aus $CaCO_3$, CaO und CO_2 bestehendes System enthält zwei Komponenten, denn bei einer gegebenen Temperatur wird die Menge $CaCO_3$ vollkommen durch die Mengen CaO und CO_2 bestimmt. Nimmt man an, eine wässerige Lösung von NaCl enthalte freie Ionen Na und Cl, so bilden dennoch NaCl. Na und Cl eine Komponente, da die Anzahl der Ionen Na und Cl getrennt nicht willkürlich quantitativ geändert werden kann und dieselben nicht getrennt aus einer Phase in eine andere übergehen. Löst man in der Lösung NaCl aufserdem noch Chlor, so enthält eine solche Lösung drei Komponenten: Lösungsmittel, Salz und Chlor.

Wir stellten oben die Bedingung, dafs das System sich im Gleichgewicht befinde, damit in ihm keine Änderungen erfolgen. Der Charakter des Gleichgewichts kann jedoch ein verschiedenartiger sein; daher werden wir mehrere Arten des stabilen Gleichgewichts unterscheiden. Es seien p und t der Druck und die Temperatur des Systems.

Wird die Existenz des Systems an sich, d. h. das Vorhandensein aller seiner Bestandteile (unabhängig von ihren quantitativen Beziehungen) durch die Existenz einer bestimmten Temperatur t' und eines bestimmten Druckes p' bedingt, so dafs bei anderen t oder bei anderen p das System unmöglich ist, so sagen wir, dafs das Gleichgewicht des Systems ein absolutes sei, oder dafs wir den Fall eines Gleichgewichts in einem multiplen Punkte hätten. Der Sinn des letzteren Ausdruckes wird weiter unten erklärt werden. Trevor schlug vor, ein solches System als ein nicht variantes oder nonvariantes (nonvariant system) zu bezeichnen.

Wenn bei gegebener Zusammensetzung des Systems nur eine von den Gröfsen p und t willkürlich gewählt werden kann, die andere Gröfse aber eine vollständig bestimmte Funktion der ersten ist, so sagen wir, dafs das System sich im vollständigen Gleichgewicht befindet. Trevor bezeichnet ein solches System als ein monovariantes.

Wenn bei gegebener Zusammensetzung des Systems beide Gröfsen p und t willkürlich gewählt werden können, so sagen wir, dafs das System sich im unvollständigen Gleichgewicht befindet. Trevor bezeichnet ein solches System als ein divariantes.

Wir gehen nun zur Erklärung der Phasenregel über, welche in Form zweier Grundsätze dargelegt werden kann. Es sei n die Anzahl der unabhängigen Bestandteile oder Komponenten, N die Anzahl der im System enthaltenen Phasen.

Grundsatz I. Die Anzahl der Phasen N kann die Anzahl n der unabhängigen Bestandteile höchstens um zwei übertreffen.

$$N \leqq n + 2.$$

Unter keinen Umständen kann ein System aus $N = n + 3$ Phasen oder überhaupt aus N-Phasen, wo $N > n + 2$ ist, im Gleichgewicht sein.

Grundsatz II. Ein System befindet sich bei $N = n + 2$ ... im absoluten Gleichgewicht (Gleichgewicht im multiplen Punkte), p und t sind vollständig bestimmt, nonvariantes System; bei $N = n + 1$ ... im vollständigen Gleichgewicht, p oder t sind willkürlich wählbar, monovariantes System; bei $N = n$ ... im unvollständigen Gleichgewicht, p und t sind willkürlich wählbar, divariantes System.

Strenge, jedoch äufserst komplizierte Beweise der Phasenregel wurden von Gibbs, Riecke, Duhem und Planck gegeben.

Einfachere Beweise rühren von Meyerhoffer, Nernst, Roozeboom, Saurel, Wind, Perrin, Ponsot, Raveau u. a. her. Wir wollen den von Roozeboom gegebenen Beweis hier wiederholen.

Ein System bestehe aus N Phasen und n Komponenten. Die Zusammensetzung der Phasen, der Druck p und die Temperatur t sollen

derartige sein, dafs das System sich im Gleichgewicht befindet. Nehmen wir zuerst an, dafs alle Komponenten sich in jeder Phase befinden, was thatsächlich auch stets der Fall ist, da wenigstens minimale Quantitäten jeder Komponente in jede Phase eindringen müssen. Die Zusammensetzung einer Phase wird in diesem Falle durch $(n - 1)$ Konzentrationen definiert. Mit den beiden Gröfsen p und t haben wir also im ganzen

$$N(n - 1) + 2$$

variable Gröfsen, welche den Zustand des Systems bestimmen. Wir sahen nun S. 527, dafs im Gleichgewicht die Potentiale für jeden Stoff, d. h. für jede Komponente in allen Phasen des Systems den gleichen Wert besitzen müssen. Dies giebt

$$n(N - 1)$$

Gleichungen zwischen den obigen $N(n - 1) + 2$ variablen Gröfsen. Bezeichnen wir mit F die Zahl der Freiheitsgrade des Systems, d. h. die Zahl der Variablen, die beliebig gewählt werden können. Offenbar ist

$$F = N(n - 1) + 2 - n(N - 1),$$

d. h.

$$F = n + 2 - N.$$

Damit ist die Phasenregel bewiesen, denn F kann selbstverständlich nicht kleiner sein als Null, da wir sonst mehr Bedingungsgleichungen als Variable hätten. Es kann also N nie gröfser sein als $n + 2$. Ist $N = n + 2$, so ist $F = 0$; nicht nur die Zusammensetzung aller Phasen, sondern auch p und t werden eindeutig bestimmt — das System ist ein nonvariantes. Bei $N = n + 1$ ist $F = 1$; p oder t oder eine Konzentration können beliebig gewählt werden — das System ist ein monovariantes. Bei $N = n$ ist $F = 2$ und das System ein divariantes u. s. w.

Wir nehmen an, dafs alle Komponenten in allen Phasen vorhanden sind. Fehlt eine Komponente in k Phasen, so haben wir k Konzentrationen, also auch k Variable weniger; zugleich verringert sich aber auch die Zahl der Bedingungsgleichungen um k. Die Zahl F der Freiheitsgrade bleibt also die frühere.

Wir wollen nun die Phasenregel an einer Reihe von Beispielen erläutern, welche wir nach der Anzahl n der Komponenten gruppieren.

I. Eine Komponente: $n = 1$.

Eine Komponente in einer Phase $(N = 1 = n)$ befindet sich im unvollständigen Gleichgewicht; in der That können wir, wenn wir einen festen Körper, Flüssigkeit oder ein Gas getrennt vor uns haben, p und t beliebig ändern; bei zwei Phasen $(N = 2 = n + 1)$ müssen wir ein vollständiges Gleichgewicht, bei drei Phasen $(N = 3 = n + 2)$ ein absolutes Gleichgewicht oder ein Gleichgewicht im „dreifachen“

Punkte haben. Eine Komponente kann kein System bilden, das sich im Gleichgewicht befindet und aus mehr als drei Phasen besteht.

Es fragt sich noch, welcher Art die zwei oder drei Phasen sein können, die von einer Komponente gebildet werden. Jedenfalls kann, wie überhaupt in jedem System, nur eine gasförmige Phase vorhanden sein. Es ist ferner kein Beispiel bekannt, wo eine Komponente zwei flüssige Phasen bildet. Dies wäre möglich, wenn ein Stoff in zwei flüssigen Formen (Tautomerie) auftreten würde, die nicht völlig mischbar sind; ein solcher Fall ist bisher nicht aufgefunden worden. Dagegen können recht wohl zwei und drei feste Phasen gleichzeitig bestehen bei Stoffen, die in verschiedenen krystallinischen Formen auftreten (Polymorphie, Bd. I). Die möglichen Zusammensetzungen eines Systems aus einer Komponente sind folgende (F = fest, Fl = flüssig, G = gasförmig):

Monovariantes System, zwei Phasen:

$$F - F \qquad F - Fl \qquad F - G \qquad Fl - G$$

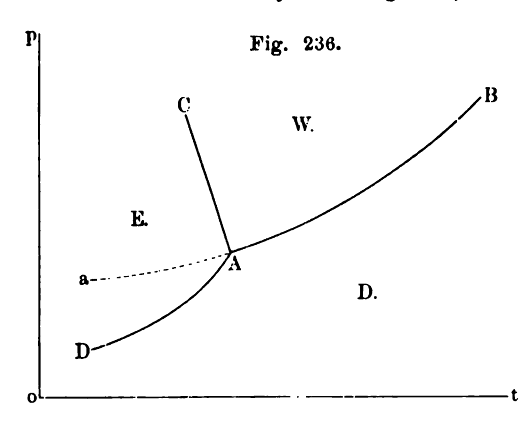
Nonvariantes System, drei Phasen:

$$F - F - F \qquad F - F - Fl \qquad F - F - G \qquad F - Fl - G.$$

Wir wollen nun die Phasenregel an einigen Beispielen erläutern.

A. Stoff oder Komponente H_2O; der Tripelpunkt. Es seien in einem Koordinatensystem (Fig. 236) als Abscissen und Ordinaten die Temperaturen t und die Drucke p angenommen. Der Stoff H_2O kann in drei Phasen: als Dampf, als Wasser und als Eis existieren. Für jede einzelne Phase können p und t geändert werden und entspricht jeder solchen Einzelphase in Fig. 236 ein gewisser Teil der Fläche oder ein Gebiet; diese Gebiete sind mit D (Dampf), W (Wasser) und E (Eis) bezeichnet. Zwei Phasen ergeben ein vollständiges Gleichgewicht; von den Gröfsen p und t kann nur eine beliebig gewählt werden. So ist im System Dampf — Wasser $p = f_1(t)$ die Gleichung der Grenzkurve AB, welche im kritischen Punkte B endet. Das System Wasser — Eis ergiebt $p = f_2(t)$ und die Kurve AC; das System Eis — Dampf endlich ergiebt $p = f_3(t)$ und die Kurve AD, welche in A keine mit AC gemeinsame Tangente besitzt, wie auf S. 698 gezeigt wurde. Alle drei Phasen können

Fig. 236.



gleichzeitig nur bei einem bestimmten Drucke $p = p'$ und einer bestimmten Temperatur $t = t'$ existieren; p' ist der Druck des Wasserdampfes bei der Temperatur t', welche etwas über 0^0 liegt, und welche dem Schmelzpunkte des Eises bei dem Drucke p' entspricht. Wir sahen, dafs $p' = 4{,}6$ mm der Quecksilbersäule und $t' = +\,0{,}0076^0$ ist. Einem System, in welchem alle drei Phasen enthalten sind, entspricht der dreifache Punkt oder Tripelpunkt A, d. h. ein Punkt, welcher den drei Grenzkurven angehört. Somit entspricht in unserer Zeichnung einer Phase eine Fläche oder ein Gebiet, zwei Phasen — eine Linie, drei Phasen — ein Punkt. Alles dieses stimmt vollkommen mit der Phasenregel überein.

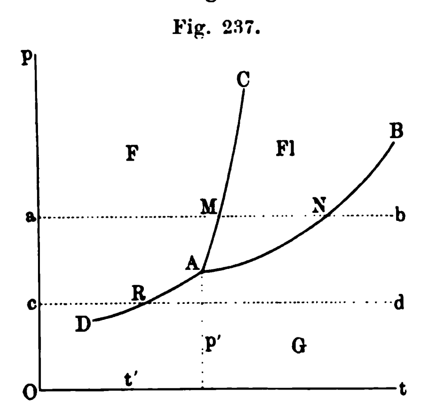
In der Fig. 236 ist noch eine punktierte Linie Aa angegeben. Sie bildet die Fortsetzung der Linie BA und entspricht dem labilen Gleichgewicht, in welchem sich das System Wasser — Dampf unter 0^0 befindet, wenn wir es mit unterkühltem Wasser zu thun haben. Wir sahen (S. 699), dafs die Dampfspannung von solchem Wasser gröfser ist als die Dampfspannung des Eises, und dafs folglich Aa höher liegt als AD. Geht eine der Phasen α bei Hinzufügung einer geringen Menge einer der Komponenten, welche sich in einer anderen Phase β befindet, in diese Phase β über, so sagen wir, dafs sich das System in bezug auf die Phase β im labilen Gleichgewicht befindet. So entspricht die Kurve Aa (Fig. 236) einem Zustande des Systems, welcher in bezug auf die feste Phase labil ist.

Wir hatten vorausgesetzt, dafs die einzige Komponente des Systems die Substanz H_2O ist. Selbstverständlich erhalten wir ganz analoge Resultate für jede andere Substanz, die in den drei Aggregatzuständen auftreten kann. Stets erhalten wir drei Grenzkurven, welche monovarianten Systemen entsprechen und sich in einem Tripelpunkte schneiden, dessen Lage die Gröfsen $p = p'$ und $t = t'$ für das einzig mögliche nonvariante System bestimmen. Die Form und Lage der drei Grenzkurven kann aber eine sehr verschiedene sein. Für H_2O bildet die Tangente zur Kurve AC (Fig. 236) im Punkte A einen stumpfen Winkel mit der t-Achse, da der Schmelzpunkt des Eises mit wachsendem Drucke sinkt. Für die meisten anderen Stoffe haben wir aber die entgegengesetzte Erscheinung und bildet daher die Tangente zur Grenzkurve AC (fest — flüssig) beim Tripelpunkte A einen spitzen Winkel mit der t-Achse. Diesem Falle entspricht die Fig. 237.

Von der Lage des Tripelpunktes hängen einige wichtige Eigenschaften der Substanz ab, die sich unter normalen Verhältnissen, z. B. unter Luftdruck, zeigen. Denken wir uns, dafs die Substanz bei konstantem Druck p erwärmt wird. Die Zustandsänderung wird durch eine der t-Achse parallele Gerade dargestellt. Hier sind nun zwei Fälle möglich. Ist erstens $p > p'$, so hat diese Gerade etwa die

Lage ab (Fig. 237). Wir sehen, daſs die Substanz bei tiefen Temperaturen fest ist (F); M ist der Schmelzpunkt, längs MN haben wir Flüssigkeit (Fl), die unter dem gegebenen Drucke $p = oa$ in N siedet und in den gasförmigen Zustand (G) übergeht. Ist nun aber $p < p'$, so haben wir die Zustandsänderung cd. Hier geht der feste Körper (cR) im Punkte R direkt in den gasförmigen Zustand (Rd) über; ein Schmelzen findet überhaupt nicht statt. Nun werden Schmelzversuche gewöhnlich unter Atmosphärendruck ausgeführt. Ist nun $p' < 1$ Atm., wie z. B. bei der Substanz H_2O, so kann das Schmelzen beobachtet werden. Ist aber $p' > 1$ Atm., so verdampft die feste Substanz, ohne zu schmelzen. Wir erhalten also das Resultat: Ein fester Körper kann in offenem Gefäſse nur dann schmelzen, wenn der Druck p' im Tripelpunkte kleiner ist als der Druck der Atmosphäre. Das bekannteste Beispiel eines Körpers, der in offenem Gefäſse nicht schmelzen kann, ist das feste Kohlendioxyd CO_2. Im Tripelpunkte der Substanz CO_2 ist $p' = 5{,}1$ Atm. und $t' = -79^0$; offenbar ist bei $p = 1$ Atm. der flüssige Zustand unmöglich und die feste CO_2 verdampft, ohne zu schmelzen. Dasselbe gilt für C_2H_2, PH_4Cl, PH_4Br, PH_4J, PCl_5, As, AsJ_3, As_2O_3, SeO_2, $AlCl_3$, NH_4Cl, C und viele organische Stoffe. Im geschlossenen Gefäſse, wenn der Dampfdruck gleich p' werden kann, ist ein Schmelzen wohl möglich, wie dies für CO_2, PH_4Cl, $AlCl_3$, As, As_2O_3, PCl_5, PH_4Br und PH_4J durch direkte Versuche bewiesen wurde.

Fig. 237.



Andererseits verdampfen feste Substanzen, für welche $p' < 1$ Atm. ist, in geschlossenen Gefäſsen, ohne zu schmelzen, wenn der Druck $p < p'$ gemacht wird und die entstandenen Dämpfe schnell genug weggeschafft werden. So erklärt sich das S. 696 erwähnte Verdampfen von Eis unter der Glocke einer Luftpumpe. Der Druck p muſs kleiner sein als $p' = 4{,}6$ mm.

Wenn ein Stoff in N verschiedenen Phasen auftreten kann (gasförmig, flüssig und verschiedene allotropische oder polymorphe feste Phasen), so ist, wie Riecke (1890) gezeigt hat, die Anzahl k der möglichen Tripelpunkte, also auch der nonvarianten Systeme gleich

$$\frac{N(N-1)(N-2)}{1.2.3}.$$

Dies giebt $k = 1$ bei $N = 3$, $k = 4$ bei $N = 4$, $k = 10$ bei $N = 5$, $k = 20$ bei $N = 6$ u. s. w. Die Anzahl der Grenzkurven, d. h. der möglichen zweiphasigen, monovarianten Systeme ist gleich

$$\frac{N(N-1)}{1 \cdot 2}.$$

Eine interessante Untersuchung über Tripelpunkte rührt von Tammann (1901) her.

B. Stoff oder Komponente *S*. Dieser Stoff ist uns in vier Phasen bekannt: als Dampf (*D*), als flüssiger Schwefel (*F*), als fester

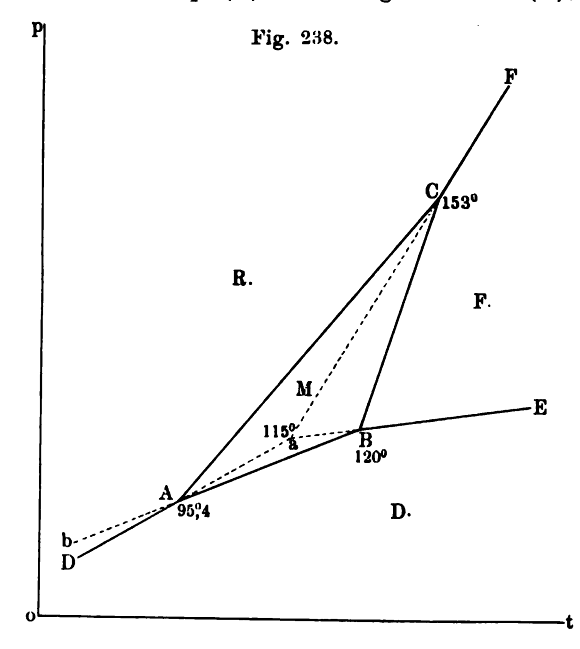


Fig. 238.

rhombischer Schwefel (*R*) und als fester monokliner Schwefel (*M*). Nach der Phasenregel können nicht alle vier Phasen gleichzeitig existieren und ein System sich berührender Körper bilden. Da die Zahl der möglichen Phasen vier ist, so müssen nach der Formel von Riecke vier Tripelpunkte möglich sein. In Fig. 238 bedeuten die Buchstaben *D*, *F*, *R* und *M* die obenerwähnten vier Phasen; die ausgezogenen Linien entsprechen den stabilen, die punktierten Linien den labilen Kombinationen zweier Phasen. Die dreifachen Punkte *A*, *B*, *C* und *a* entsprechen Systemen, welche drei Phasen enthalten; das letzte derselben befindet sich im labilen Gleichgewicht. Die Fig. 238 ist eine ganz schematische und enthält der Einfachheit wegen nur gerade Linien. Die Temperatur *t*, bei welcher rhombischer Schwefel zu monoklinem wird, hängt vom Drucke *p* ab und liegt um so höher,

je gröfser p ist. Bei $p = 4$ Atm. ist $t = 95{,}6^0$; ist $p = 12$ Atm., so ist $t = 96{,}2^0$. Die Linie DA entspricht rhombischem Schwefel und Schwefeldampf. Im Punkte A erfolgt die Umwandlung rhombischen Schwefels in monoklinen, wobei (analog dem Schmelzen) eine gewisse Menge latenter Wärme (2,52 Kalorien) absorbiert wird. Befindet sich hierbei der Schwefel unter dem Drucke p' seiner Dämpfe, so kann die Temperatur t' nur eine bestimmte sein und haben wir somit den ersten der möglichen Fälle des absoluten Gleichgewichts im Punkte A (rhomb. + monoklin. + Dampf). Die Linie AB entspricht dem System monokliner Schwefel + Dampf; bei 120° schmilzt der monokline Schwefel, wobei er sich unter dem Drucke seiner Dämpfe befindet. Da der Schmelzpunkt vom Drucke abhängt, so ist es klar, dafs p und t in B vollkommen bestimmt sind; aus dem Vorhandensein dreier Phasen (monokliner Schwefel + flüssiger Schwefel + Dampf) ergiebt sich der zweite Fall absoluten Gleichgewichts im dreifachen Punkte B. Die Linie BC entspricht dem System: monokliner Schwefel + flüssiger Schwefel (bei Abwesenheit von Dampf), für welches t eine bestimmte Funktion von p ist. Die Linie AC entspricht dem System: rhombischer Schwefel + monokliner Schwefel (bei Abwesenheit von Dampf); die Koordinaten zweier Punkte dieser Linie wurden oben angegeben. Die Linien BC und AC schneiden sich im dreifachen Punkte C, in welchem wir das absolute stabile Gleichgewicht: rhombischer Schwefel + monokliner Schwefel + geschmolzener Schwefel haben. Die Koordinaten dieses Punktes wurden zuerst durch Roozeboom zu etwa $t' = 131^0$ und $p' = 400$ Atm. geschätzt. Tammann (1899) ist es gelungen, diesen Punkt zu realisieren; er fand $t' = 153^0$ und $p' = 1440$ kg oder rund $p' = 1400$ Atm. Die Linie CF endlich entspricht dem System: rhombischer Schwefel + flüssiger Schwefel; hier sind die Drucke sehr hoch, monokliner Schwefel bildet sich überhaupt nicht.

Alle soeben betrachteten Systeme (sechs mit je zwei, drei mit je drei Phasen) sind stabil. Gehen wir nun zu den labilen über. Rhombischer Schwefel wird überhaupt nicht monoklin, wenn man ihm nicht ein kleines Stückchen monoklinen Schwefels hinzufügt. In letzterem Falle entsteht bei $t > 95{,}4^0$ das labile System: rhombischer Schwefel + Dampf und die Linie Aa, eine Fortsetzung der Linie AD. Bei 115° schmilzt rhombischer Schwefel, wenn er sich unter dem Drucke seiner Dämpfe befindet. Auf diese Weise erhalten wir den vierten dreifachen Punkt a mit den drei Phasen: rhombischer Schwefel + flüssiger Schwefel + Dampf. Erfolgt die Erwärmung bei Abwesenheit von Dampf, so hängt der Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels vom Drucke ab und wir haben das labile System: rhombischer Schwefel + flüssiger Schwefel und die Linie aC, welche offenbar durch den Punkt C hindurchgehen und die Linie CF zur Fortsetzung haben mufs.

Die Linie aB entspricht dem labilen System: geschmolzener rhombischer Schwefel + Dampf. Bei der Abkühlung monoklinen Schwefels endlich, zu welchem kein Stück rhombischen Schwefels hinzugefügt wurde, und bei $t < 95{,}4^0$ erhält man das labile System: monokliner Schwefel + Dampf und die Linie Ab, welche eine direkte Fortsetzung der Linie BA ist.

Wir sehen, dafs in dem analysierten Beispiele alle möglichen Kombinationen vollkommen mit der Phasenregel im Einklang stehen: jedes System, welches aus zwei Phasen besteht, befindet sich im vollständigen Gleichgewicht (p und t sind voneinander abhängig); drei Phasen ergeben ein absolutes Gleichgewicht in einem der dreifachen Punkte; ein System, welches vier Phasen enthält, ist unmöglich.

Ähnliche Verhältnisse wie beim Schwefel müssen auch beim Phosphor (Dampf, Flüssigkeit, roter und gelber Phosphor) und beim Cyan (Gas, Flüssigkeit, festes Cyan und die polymere feste Form — Paracyan) vorliegen.

C. Weitere Beispiele. Zahlreiche Untersuchungen über die Grenzkurven und die Tripelpunkte verschiedener Substanzen sind von Tammann ausgeführt worden. Hierher gehören z. B. Phenol, Phosphoniumchlorid, Jodmethylen, Ammoniumnitrat u. s. w.

Die für Jodmethylen gefundenen Resultate haben wir bereits S. 622 angegeben. Dieser Stoff kann in sechs Phasen auftreten: als Dampf, als Flüssigkeit und in vier verschiedenen krystallinischen Formen. Theoretisch wären nach der Formel von Riecke zwanzig Tripelpunkte denkbar. Von diesen sind sechs von Tammann realisiert worden und zwar (Druck in kg auf cm²):

1. Dampf, Flüssigkeit, Krystall I . .	$p' = 0{,}0001$ kg,	$t' =$	$5{,}71^0$
2. Dampf, Krystall I und IV	p' sehr klein,	$t' =$	$-6{,}5$
3. Flüssigkeit, Krystall I und II . .	$p' = 210$ kg,	$t' =$	$9{,}1$
4. Krystall I, II und IV	$p' = 360$ kg,	$t' =$	$10{,}0$
5. Flüssigkeit, Krystall II und III . .	$p' = 1790$ kg,	$t' =$	$43{,}1$
6. Krystall II, III und IV	$p' = 2020$ kg,	$t' =$	$35{,}5$

Im vierten und sechsten Tripelpunkte haben wir gleichzeitig drei feste Phasen. Einen ebensolchen Tripelpunkt hat Tammann für Ammoniumnitrat gefunden, von dem bereits S. 621 die Rede war. Bei $t' = 64{,}16^0$ und $p' = 930$ kg sind die drei polymorphen Krystallarten bei gegenseitiger Berührung im Gleichgewicht.

Zwei Tripelpunkte mit je zwei festen und einer flüssigen Phase ergaben die von uns S. 623 besprochenen Untersuchungen von Tammann über verschiedene Eisformen.

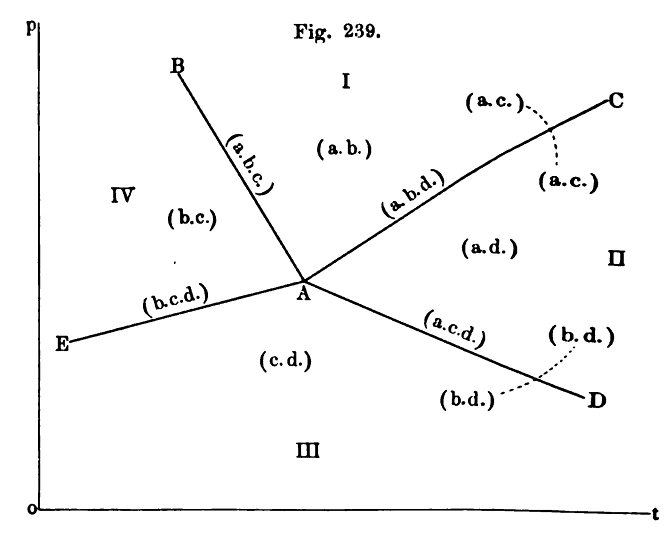
II. Zwei Komponenten: $n = 2$.

Zwei Komponenten in einer Phase geben ein trivariantes System; so können bei einer Lösung Druck, Temperatur und Kon-

zentration beliebig geändert werden. Zwei Komponenten **in zwei Phasen** ($N = 2 = n$) befinden sich im unvollständigen Gleichgewicht (divariantes System, p und t sind voneinander unabhängig); bei **drei Phasen** ($N = 3 = n + 1$) haben wir ein vollständiges Gleichgewicht (monovariantes System, p und t sind durch eine Gleichung miteinander verbunden); bei **vier Phasen** ($N = 4 = n + 2$) ergiebt sich ein absolutes Gleichgewicht (nonvariantes System) im **vierfachen Punkte**. Mehr als vier Phasen kann ein System, welches aus zwei Stoffen besteht, nicht enthalten.

Die Analyse der verschiedenen hierher gehörigen Fälle ist bisweilen überaus schwierig; wir beschränken uns daher auf das Wichtigste. Hierher gehören Lösungen, verschiedene Fälle der Disso-

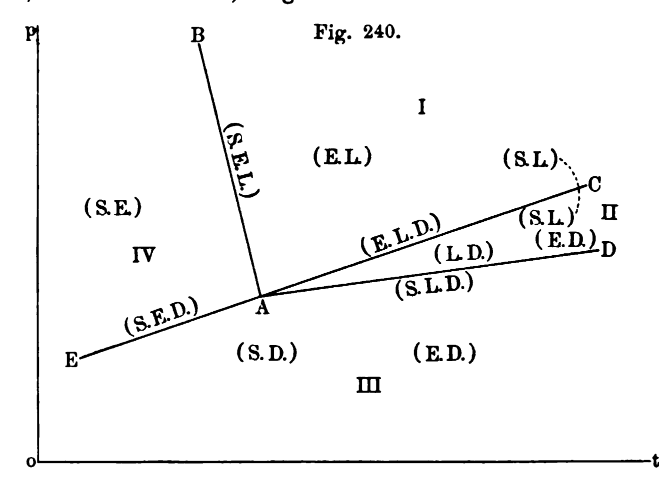
Fig. 239.



ciation, z. B. die Umwandlung höherer Hydrate der Salze in niedere oder in wasserfreie Salze. Bei vier Phasen sind **vier** verschiedene Systeme von je drei Phasen, und **sechs** verschiedene Systeme von je zwei Phasen möglich. Betrachten wir zuerst die allgemeine Frage in **betreff der Gebiete**, welche von diesen Systemen eingenommen werden. Bezeichnen wir die vier Phasen symbolisch mit a, b, c und d. Die vier Systeme (abc), (abd), (acd) und (bcd) befinden sich im vollständigen Gleichgewicht, und es entsprechen ihnen vier Funktionen von der Form $p = f(t)$ oder die vier Kurven AB, AC, AD und AE im Koordinatensystem pot (Fig. 239), welche im vierfachen, dem System ($abcd$) entsprechenden Punkte A zusammentreffen. Die Kurven teilen die Fläche in vier mit römischen Zahlen bezeichnete Gebiete ein. Je zwei benachbarte Kurven haben zwei gemeinsame Phasen; das Gebiet des Systems, welches aus diesen zwei Phasen besteht, ist eben der

von diesen Kurven begrenzte Teil der Fläche. Somit nehmen die Systeme (*ab*), (*ad*), (*cd*) und (*bc*), welche sich im unvollständigen Gleichgewicht befinden, die vier Gebiete I, II, III und IV ein. Ferner haben die einander gegenüberliegenden Linien *AB* und *AD* die gemeinsamen Phasen *a* und *c*; das System (*ac*) nimmt folglich entweder I + II oder III + IV ein. Die Linien *AC* und *AE* endlich haben die gemeinsamen Phasen *b* und *d*; das System (*bd*) nimmt die Gebiete II + III oder IV + I ein. Mit welcher von den beiden möglichen Verteilungen wir es auch zu thun haben, wir erhalten stets das Resultat (siehe die Figur), dafs ein Teil der Ebene von einem System (*bc* in IV), der demselben gegenüberliegende Teil von drei Systemen (*ad*, *ac* und *bd* in II), die beiden übrigen Teile von je zwei Systemen (*ab* und *ac* in I, *cd* und *bd* in III) eingenommen werden.

Fig. 240.



Alles oben Gesagte ist in dem Satze von Roozeboom enthalten:

Zwei Stoffe in vier Phasen ergeben sechs Systeme, welche sich im unvollständigen Gleichgewichte befinden; vier derselben nehmen je einen, zwei je zwei Teile der Fläche ein, wobei jedoch einer der vier Teile der Fläche von einem System, der gegenüberliegende Teil von drei, die beiden übrigen Teile dagegen von je zwei Systemen eingenommen werden. Die vier Teile der Fläche sind voneinander durch vier Linien getrennt, welche vier in vollständigem Gleichgewichte befindlichen und je drei Phasen enthaltenden Systemen entsprechen.

Betrachten wir einige Beispiele:

A. Lösung von Salz in Wasser. Vorhanden sind zwei Stoffe: Salz und H_2O. Vier Phasen sind möglich: Dampf (*D*), Lösung (*L*), Eis (*E*) und festes Salz (*S*). Die vier Systeme (s. Fig. 240):

Salz + Eis + Lösung (S, E, L), Eis + Lösung + Dampf (E, L, D), Salz + Lösung + Dampf (S, L, D) und Salz + Eis + Dampf (S, E. D) befinden sich, wie es die Phasenregel erfordert, in vollständigem Gleichgewichte, denn für jedes von diesen Systemen kann man p oder t willkürlich wählen. Die vier Linien AB, AC, AD und AE entsprechen diesen vier Systemen; diese vier Linien schneiden sich im vierfachen Punkte A, welchem das System: Dampf + Lösung + Eis + Salz entspricht. Es ist dieses der Kryohydratpunkt: ein solches System ist, wie wir in § 2 sahen, in der That nur bei einer bestimmten Temperatur t' und einem bestimmten Drucke p' möglich: p' und t' sind die Koordinaten des Punktes A. Somit haben wir bei vier Phasen ($N = n + 2$) thatsächlich ein absolutes Gleichgewicht im

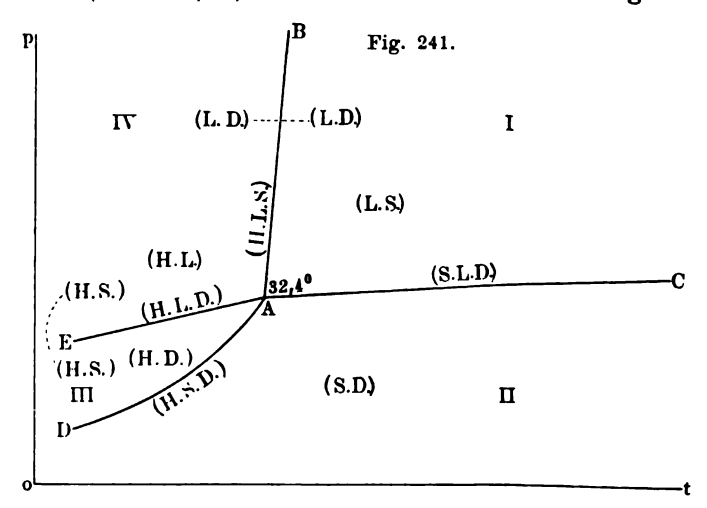


Fig. 241.

vierfachen Punkte. Diejenigen Systeme, welche aus zwei Phasen bestehen, befinden sich in unvollständigem Gleichgewichte; so z. B. entsprechen im System Lösung + Dampf (LD in II) einem gegebenen t verschiedene p, je nach dem Salzgehalte der Lösung; ähnliches gilt auch von den übrigen Systemen, welche zwei Phasen enthalten. Entsprechend dem in Fig. 239 gegebenen Schema und dem Beispiele Meyerhoffers folgend, haben wir in Fig. 240 die Gebiete aller sechs Systeme, welche je zwei Phasen enthalten, angegeben. Meiner Ansicht nach muſs man jedoch das System Eis + Dampf (ED) vollständig ausschlieſsen, weil in demselben nur ein Stoff enthalten ist. Für dieses System ist $N = n + 1$ und nicht $N = n$; es befindet sich im vollständigen Gleichgewicht; siehe die Linie AD in Fig. 240.

B. Salz, $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Dieses Salz kann in wasserfreies Salz, Na_2SO_4, und in Wasser zerfallen, so daſs wir zwei Stoffe, Na_2SO_4 und H_2O erhalten. Erhitzt man das Hydrat ($H = Na_2SO_4 + 10\,H_2O$)

im luftleeren Raume, so verdampft das Wasser und es entsteht das wasserfreie Salz ($S = Na_2SO_4$). Jeder Temperatur t entspricht ein bestimmter Druck p, unabhängig von dem von den Dämpfen eingenommenen Raume und folglich auch von der Menge des zersetzten Hydrates. Somit befindet sich das dreiphasige System: Hydrat + Salz + Dampf (HSD) im vollständigen Gleichgewicht und es entspricht ihm eine gewisse Kurve DA (Fig. 241). Wenn man bei denselben t den Druck zunehmen und das Volumen abnehmen läfst, so verwandelt sich ein Teil des Salzes $Na_2SO_4 + 10H_2O$ in eine gesättigte Lösung des wasserfreien Salzes. Mit zunehmendem Drucke p steigt auch die Temperatur t, bei welcher diese Umwandlung stattfindet.

Das zweite dreiphasige System: Hydrat + Lösung + Dampf (HLD) befindet sich gleichfalls im vollständigen Gleichgewicht; demselben entspricht die Linie EA. Die Linien EA und DA schneiden sich im Punkte A, in welchem wir alle vier Phasen: Hydrat + Salz + Lösung + Dampf haben; dieses System ($N = n + 2$) befindet sich im absoluten Gleichgewicht; es ist hier die Temperatur $t' = 32{,}4^0$, der Dampfdruck p' ein vollständig bestimmter (etwas geringer als der Dampfdruck über reinem Wasser bei $32{,}4^0$). Der Punkt A ist ein vierfacher. denn in ihm treffen noch zwei Linien zusammen. Die Linie AC entspricht dem System: Salz + Lösung + Dampf (SLD); das Hydrat hat sich vollständig zersetzt. Die Linie AB endlich entspricht dem System: Hydrat + Lösung + Salz (HLS); es erweist sich, dafs, je höher der Druck, desto höher auch die Temperatur ist, bei welcher das Hydrat in Lösung und wasserfreies Salz zerfällt. Zweiphasige Systeme, welche sich im unvollständigen Gleichgewicht ($N = n$) befinden und je einen der vier Teile der Ebene einnehmen, sind: Lösung + Salz (LS), Salz + Dampf (SD), Hydrat + Dampf (HD) und Hydrat + Lösung (HL). Die Systeme Hydrat + Salz (HS in III und IV) und Lösung + Dampf (LD in IV und I) nehmen je zwei Teile der Ebene ein.

Der vierfache Umwandlungspunkt A, den wir bereits S. 878 erwähnten, ist von vielen Forschern zum Gegenstande der Untersuchung gemacht worden. Löwenherz (1895) fand für ihn $t' = 32{,}39^0$; Richards und Churchill (1898) $t' = 32{,}38^0$; Meyerhoffer und Saunders (1898) $t' = 32{,}35^0$; endlich Richards und Wells (1903) $t' = 32{,}383^0 \pm 0{,}001^0$. Diese Temperatur kann als thermometrischer Fixpunkt benutzt werden. In einer späteren Arbeit haben Richards und Churchill (1899) für noch sieben Salze eine vorläufige Bestimmung von t' (Wasserstoffskala) für den vierfachen Punkt ausgeführt. Sie fanden:

	t'		t'
Natriumchromat	$19{,}63^0$	Manganchlorid	$57{,}7^0$
Natriumkarbonat . . .	35,2	Trinatriumsulfat	73,3
Natriumthiosulfat . . .	47,9	Baryumhydroxyd . . .	77,9
Natriumbromid	50,7		

Auch Natriumchlorid ($NaCl.2H_2O$) bei —10° und Strontiumchlorid bei 61,5° könnten vielleicht für thermometrische Zwecke brauchbare Resultate liefern.

C. Andere Beispiele. Roozeboom untersuchte noch eine ganze Reihe von Systemen, welche aus zwei Stoffen bestehen und vier, fünf und mehr Phasen ergeben können. Hierher gehören die Systeme (H_2O, SO_2), (Cl_2, H_2O), (Br_2, H_2O), (HBr, H_2O), (HCl, H_2O), (Fe_2Cl_6, H_2O), (NH_4Br, NH_3) u. a. In allen diesen Fällen existieren auch feste Phasen, im letzten der angeführten Beispiele sogar drei verschiedene feste Phasen, welche 1, 3 und 6 Moleküle NH_3 enthalten. Den überaus verwickelten Fall des Systems (Cl, J) untersuchte Stortenbecker.

Das System (H_2O, SO_2) ergiebt fünf Phasen: festes Hydrat $SO_2 + 7H_2O$, Lösung von SO_2 in Wasser, Lösung von Wasser in flüssiger SO_2, Gemisch von SO_2- und H_2O-Dämpfen, Eis. Alle fünf Phasen können nicht gleichzeitig im System enthalten sein. Die aus vier Phasen bestehenden Systeme befinden sich im absoluten Gleichgewicht und es sind zwei solche Systeme bekannt, welche zwei verschiedenen vierfachen Punkten entsprechen. Einem dieser Systeme und zwar dem System: festes Hydrat + Lösung von SO_2 in Wasser + Lösung von Wasser in flüssiger SO_2 + Gemisch der Dämpfe von SO_2 und H_2O, entspricht der Punkt $p' = 177,3$ cm Quecksilbersäule, $t' = 12,1°$. Das andere System: Eis + festes Hydrat + Lösung von SO_2 in H_2O + Gemisch der Dämpfe von H_2O und SO_2 kann nur bei $t' = -2,6°$ und $p' = 21,1$ cm Quecksilbersäule existieren.

Ferner wollen wir noch erwähnen, dafs das System $CaCO_3$, CaO, CO_2, welches aus zwei unabhängigen Stoffen, CaO und CO_2 besteht (denn $CaCO_3$ ist eine Verbindung dieser beiden Stoffe), so dafs $n = 2$ ist, und drei Phasen enthält ($N = 3 = n + 1$), der Phasenregel entsprechend, sich im vollständigen Gleichgewichte befinden mufs. Und in der That wissen wir, dafs in diesem klassischen Beispiele der Dissociation der Druck p eine bestimmte Funktion der Temperatur ist, solange aufser der gasförmigen CO_2 beide festen Phasen vorhanden sind.

Zu äufserst interessanten Resultaten gelangte Roozeboom bei der Untersuchung von Lösungen des Salzes $FeCl_3$. Die Anwendung der Phasenlehre auf Metalle ist von Duhem (1900) und speziell für Stahl von Roozeboom (1900) durchgeführt worden.

III. Drei und vier Komponenten. Ist $n = 3$, so befinden sich die vierphasigen Systeme im vollständigen Gleichgewicht (monovariant); ein fünfphasiges System befindet sich im absoluten Gleichgewichte im fünffachen Punkte (nonvariant). Es ist hier nicht am Platze, so komplizierte Fälle zu betrachten und beschränken wir uns daher auf kurze Hinweise. Hierher gehören z. B. die wässerigen Lösungen zweier Salze A und B, wenn die Bildung des Doppelsalzes AB möglich ist. Genau untersucht ist z. B. das aus drei Stoffen, Na_2SO_4,

$MgSO_4$ und H_2O bestehende System. Das fünfphasige System: $Na_2Mg(SO_4)_2 . 4\,H_2O$ (Astrakanit) $+ Na_2SO_4 + MgSO_4 +$ Lösung $+$ Dampf befindet sich im absoluten Gleichgewicht (nonvariant) und ist nur bei $t = 22^0$ und $p = 19{,}6$ mm Quecksilber existenzfähig.

Bei $n = 4$ haben wir ein nonvariantes System, wenn die Anzahl der Phasen $N = 6$ ist. So bilden z. B. die vier Stoffe Na_2SO_4, KCl, $NaCl$ und H_2O das System $KCl + Na_2SO_4 . 10\,H_2O + NaCl + NaK_3(SO_4)_2 +$ Lösung $+$ Dampf, welches sich bei $t' = 3{,}5^0$ im sechsfachen Punkte im absoluten Gleichgewicht befindet.

Zahlreiche Beispiele von Systemen mit drei Komponenten sind besonders von Schreinemakers (1897 bis 1904), ferner von Roozeboom, Meerburg u. a. untersucht worden.

Die Anwendbarkeit der Phasenregel für kolloidale Lösungen ist von Henry und A. Mayer (1904) gezeigt worden.

Zum Schlufs wollen wir noch darauf aufmerksam machen, dafs die Phasenregel eine modifizierte Form annimmt, wenn aufser Druck p und Temperatur t' noch andere physikalische Faktoren den Zustand des Systems beeinflussen. Hierher gehören z. B. Kapillarkräfte. Die Anzahl F der Freiheitsgrade wird in diesem Falle nicht mehr durch die Formel $F = n + 2 - N$ (S. 871), sondern durch die allgemeinere

$$F = n + 2 + r - N,$$

in welcher r die Anzahl der oben erwähnten Faktoren bedeutet.

§ 4. Thermodynamische Theorie verdünnter Lösungen nach Planck. Unter einer verdünnten Lösung werden wir im Folgenden eine gasförmige, flüssige oder feste Phase verstehen, welche eine Reihe von Stoffen enthält, wobei jedoch einer der Stoffe in bedeutend gröfserer Menge vorhanden ist als die übrigen. Diesen Stoff wollen wir als Lösungsmittel, die übrigen als gelöste Stoffe bezeichnen. Es sei in einer gegebenen verdünnten Lösung n_0 die Anzahl der Grammmoleküle des Lösungsmittels, $n_1, n_2, n_3 \ldots$ die Anzahl der Grammmoleküle der gelösten Stoffe; es sei ferner n_0 grofs im Verhältnis zu den übrigen n. Die Gröfsen

$$h_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

bei denen $i = 0, 1, 2, 3$ u. s. w. ist, bezeichnen wir als Konzentrationen; offenbar ist h_0 nahezu gleich eins, die übrigen h sind kleine Brüche. Aus (1) folgt:

$$\Sigma h_i = 1 \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

Nehmen wir ferner an, es seien u_0 die Energie, v_0 das Volumen eines Grammmoleküls des Lösungsmittels und es können die Energie U und das Volumen V der Lösung durch Gleichungen von der Form

$$U = n_0 u_0 + n_1 u_1 + n_2 u_2 + n_3 u_3 + \cdots = \Sigma n_i u_i \quad . \quad . \quad (3)$$
$$V = n_0 v_0 + n_1 v_1 + n_2 v_2 + n_3 v_3 + \cdots = \Sigma n_i v_i \quad . \quad . \quad (4)$$

dargestellt werden.

In diesen Gleichungen sind u_i und v_i von dem entsprechenden gelösten Stoffe und vom Lösungsmittel abhängig, jedoch unabhängig von den übrigen gelösten Stoffen. Letztere Voraussetzung ist jedoch nur bei verdünnten Lösungen zulässig. Fügt man zu der Lösung ein Grammmolekül des Lösungsmittels hinzu, so haben wir $n_0 + 1$ statt n_0, und erhalten statt V und U die Ausdrücke $V + v_0$ und $U + u_0$. Der erste Ausdruck ($V + v_0$) zeigt, dafs die weitere Verdünnung einer „verdünnten“ Lösung ohne Kontraktion oder Ausdehnung und folglich auch ohne Leistung von äufserer Arbeit erfolgt. Der zweite Ausdruck ($U + u_0$) zeigt, dafs auch die Energie sich bei der Verdünnung nicht ändert, d. h., dafs auch die innere Arbeit gleich Null ist. Hieraus erhellt, dafs die weitere Verdünnung einer „verdünnten“ Lösung nicht von Wärmeeffekten begleitet wird. Hat das Verdünnen der Lösung eine Änderung des Volumens zur Folge oder wird es von Wärmeeffekten begleitet, so deutet dies auf chemische Umwandlungen hin, welche zwischen den Molekülen der verdünnten Stoffe erfolgen, d. h. darauf, dafs die Werte n_1, n_2, n_3 u. s. w. sich ändern. Angenommen, es sei t die Temperatur, p der Druck der Lösung. Es handelt sich darum, die Bedingungen des Gleichgewichts der Lösung bei gegebenen p und t, d. h. die Bedingungen festzustellen, unter denen in der Lösung keine chemischen Umwandlungen erfolgen, welche die Werte n_i und h_i beeinflussen. Kürzer gesagt: es handelt sich darum, die Bedingungen zu finden, welchen die Werte n_i oder die Konzentrationen h_i genügen müssen, damit bei gegebenen p und t in der verdünnten Lösung chemisches Gleichgewicht eintritt. Wir wissen, dafs die Bedingungsgleichung des Gleichgewichts die Form $d\Phi = 0$ hat, wo $d\Phi$ die Änderung des thermodynamischen Potentials ist, welche durch eine solche Änderung des Systems (bei $t = Const$ und $p = Const$) hervorgerufen wird, die mit den Grundgleichungen, welche die Gröfsen n_i miteinander verbindet (siehe weiter unten), vereinbar ist. Es ist $\Phi = U - TS + pV$, wo U die Energie, T die absolute Temperatur, S die Entropie der Lösung bedeutet.

Wie wir bereits S. 520 erwähnt haben, benutzt Planck statt der von uns eingeführten Gröfse Φ die etwas veränderte

$$-\frac{\Phi}{T} = S - \frac{U + pV}{T},$$

welche er durch Φ bezeichnet. Wir behalten jedoch die Gröfse

$$\Phi = U - TS + pV$$

bei. Die Grundgleichung (63, e), S. 513, ergiebt

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{\Sigma n_i du_i + p\Sigma n_i dv_i}{T} = \Sigma n_i \frac{du_i + pdv_i}{T}.$$

Da die letzte Summe ein vollständiges Differential sein mufs, so müssen Funktionen s_i von t und p existieren, deren Differentiale gleich

$$ds_i = \frac{du_i + pdv_i}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4, a)$$

sind. Somit haben wir $dS = \Sigma n_i ds_i = \Sigma d(n_i s_i)$. Hieraus folgt:

$$S = \Sigma(n_i s_i + b_i) \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

wo b_i von t und p unabhängig ist, jedoch von n_i.abhängig sein kann. Bei der Bestimmung der Gröfsen b_i nimmt Planck an, dafs bei genügend hohem t und niedrigem p die ganze Lösung in ein Gemisch vollkommener Gase umgewandelt werden kann. Wenn auch in Wirklichkeit eine derartige Umwandlung ohne Änderung der Werte n_i unausführbar ist, so kann dennoch nach Plancks Ansicht dieser Umstand die Richtigkeit der Resultate unserer Rechnung nicht beeinflussen. Für die Entropie eines Gasgemisches entwickelten wir die Formel (47) auf S. 568:

$$S = \Sigma n_i\left(c_i lg\, T + Hlg\,\frac{T}{p} - Hlg\, h_i + k_i\right) \quad \ldots \quad (6)$$

in der c_i die Wärmekapazität bei konstantem Volumen, H eine für alle Gase konstante Zahl ist, welche dem Koeffizienten in der auf ein Grammmolekül Gas bezogenen Formel $pv = HT$ gleich kommt; die Gröfsen k_i sind Konstanten, welche von n_i unabhängig sind. Die von p und T unabhängigen Glieder müssen in (5) und (6) gleich sein; hieraus ergiebt sich $b_i = n_i(k_i - Hlg h_i)$, so dafs man für S erhält:

$$S = \Sigma n_i(s_i + k_i - Hlg\, h_i) \quad \ldots \ldots \quad (7)$$

Für das thermodynamische Potential $\Phi = U - TS + pV$ erhalten wir:

$$\Phi = \Sigma n_i u_i - \Sigma n_i T(s_i + k_i - Hlg\, h_i) + p\Sigma n_i v_i,$$

$$\Phi = T\Sigma n_i\left(Hlg\, h_i - s_i - k_i + \frac{u_i + pv_i}{T}\right) \quad \ldots \quad (8)$$

Setzen wir:

$$s_i + k_i - \frac{u_i + pv_i}{T} = \varphi_i \quad \ldots \ldots \quad (8, a)$$

so erhalten wir

$$\Phi = T\Sigma n_i(Hlg\, h_i - \varphi_i) \quad \ldots \ldots \quad (9)$$

wo φ_i von p und T abhängig ist. Nehmen wir an, es würde eine der möglichen chemischen Umwandlungen (bei $T = Const$ und $p = Const$) durch die Änderung der Gröfsen n_i um δn_i gekennzeichnet; dann ergiebt die Bedingungsgleichung $d\Phi = 0$

$$\Sigma(Hlg\, h_i - \varphi_i)\delta n_i + H\Sigma n_i \delta lg\, h_i = 0.$$

Das zweite Glied ist gleich Null, denn $\Sigma n_i \delta lg h_i$ ist gleich $\Sigma \frac{n_i}{h_i} \delta h_i$; es ist jedoch $\frac{n_i}{h_i} = \Sigma n_i$; folglich ist das zweite Glied gleich $\Sigma n_i \cdot \Sigma \delta h_i = \Sigma n_i \cdot \delta \Sigma h_i = 0$, weil $\Sigma h_i = 1$ und folglich $\delta \Sigma h_i = 0$ ist. Somit erhält man

$$\Sigma (H lg h_i - \varphi_i) \delta n_i = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9, a)$$

Die Gröfsen δn_i dürfen nicht willkürlich gewählt sein, da die chemischen Umwandlungen nur auf dem Wege des Entstehens und des Zerfalls ganzer Moleküle erfolgen können. Die Gröfsen δn_i müssen sich daher zueinander ebenso verhalten wie die **ganzen Zahlen** ν_i, welche angeben, wieviel Moleküle eines gegebenen Stoffes entstehen ($\nu_i > 0$) oder zerfallen ($\nu_i < 0$). Auf S. 569 wurden bereits diese Zahlen ν_i eingeführt; die auf S. 569 bis 572 vorkommenden Beispiele erläutern hinreichend die Bedeutung dieser Zahlen. Substituieren wir für die Werte δn_i in (9, a) die denselben proportionalen Zahlen ν_i, so erhalten wir

$$\Sigma \nu_i lg h_i = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \varphi_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die rechte Seite ist von den Werten n_i oder h_i unabhängig; sie ist eine Funktion von p und t, welche wir mit $lg K(p, t)$ oder einfach mit $lg K$ bezeichnen wollen. Auf diese Weise erhalten wir schliefslich die **Bedingungsgleichung des Gleichgewichts einer verdünnten Lösung**, d. h. die **Bedingung für die Abwesenheit einer durch die Zahlen ν_i charakterisierten Reaktion**:

$$\Sigma \nu_i lg h_i = lg K(p, t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

oder

$$h_0^{\nu_0} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \cdots = K(p, t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Wenn noch andere Reaktionen möglich sind, so erhält man eine Reihe ähnlicher Bedingungsgleichungen des Gleichgewichts mit verschiedenen ν_i und mit verschiedenen Funktionen K. Die Bedingungsgleichung (12) wird als Plancksche Gleichung bezeichnet. Die Gleichung von Gibbs, siehe (52) S. 570, stellt einen speziellen Fall der Planckschen Gleichung dar, und zwar den, wo die zu betrachtende Lösung gasförmig ist. Dafür bezieht sich jedoch die Gibbssche Gleichung nicht nur auf „verdünnte Lösungen", sondern auch auf ein beliebiges Gasgemisch; die Funktion $K(p, t)$ hat in der Gibbsschen Gleichung eine vollständig bestimmte Form.

Mit der Änderung von p und t ändern sich auch die Bedingungen des Gleichgewichts. Wir wollen nun die allgemeinen Ausdrücke für die Differentiale von $lg K$ nach p und t entwickeln. Es sei s diejenige **Zunahme des Volumens**, welche von der durch die Zahlen ν_i bestimmten Reaktion begleitet wird, und es sei q die bei dieser Reaktion

absorbierte Wärmemenge. Offenbar ist $s = \Sigma \nu_i v_i$; die Energie nimmt um den Betrag $\Sigma \nu_i u_i$ zu, die äufsere Arbeit ist gleich $ps = p\Sigma \nu_i v_i$. Drücken wir q in mechanischen Einheiten aus, so erhalten wir $q = \Sigma \nu_i u_i + p\Sigma \nu_i v_i$. Aus der Gleichung $lg K = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \varphi_i$ ergiebt sich

$$\frac{\partial lg K}{\partial T} = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial T}, \quad \frac{\partial lg K}{\partial p} = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial p}. \quad . \quad (12\,a)$$

Formel (8, a) ergiebt

$$d\varphi_i = ds_i - \frac{du_i + p dv_i + v_i dp}{T} + \frac{u_i + pv_i}{T^2} dT,$$

oder, siehe (4, a),

$$d\varphi_i = \frac{u_i + pv_i}{T^2} dT - \frac{v_i}{T} dp.$$

Hieraus folgt

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial T} = \frac{u_i + pv_i}{T^2}; \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} = - \frac{v_i}{T}.$$

Ferner ergiebt sich aus (12, a)

$$\frac{\partial lg K}{\partial T} = \frac{1}{HT^2} (\Sigma \nu_i u_i + p\Sigma \nu_i v_i), \quad \frac{\partial lg K}{\partial p} = - \frac{1}{HT} \Sigma \nu_i v_i,$$

oder

$$\frac{\partial lg K}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (13)$$

$$\frac{\partial lg K}{\partial p} = - \frac{s}{HT} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (14)$$

Diese äufserst bemerkenswerten Formeln beweisen, dafs, wenn die Reaktion ohne Wärmeeffekte ($q = 0$) erfolgt, die Bedingung des Gleichgewichts von der Temperatur unabhängig ist; erfolgt die Reaktion ohne Änderung des Volumens ($s = 0$), so ist die Bedingung des Gleichgewichts vom Drucke unabhängig. Es versteht sich, dafs man unter Gleichgewicht die Abwesenheit eben derjenigen Reaktion zu verstehen hat, auf welche sich die Gröfsen q und s beziehen.

Die von uns entwickelten Grundformeln (11), (12), (13) und (14) beziehen sich auf eine verdünnte Lösung, d. h. auf eine gasförmige, flüssige oder feste Phase. Die Formel (13) ist übrigens als Bedingung für das chemische Gleichgewicht bereits von van't Hoff abgeleitet worden.

Gehen wir nun zu dem Falle eines Systems über, welches aus einer beliebigen Anzahl von Phasen besteht, von denen jede eine ver-

dünnte Lösung ist, d. h. einen Stoff in bedeutend gröfserer Menge als die übrigen enthält, wobei dieser Stoff in den verschiedenen Phasen nicht derselbe zu sein braucht. Die gasförmige Phase braucht keinen solchen vorherrschenden Stoff zu enthalten. Es ist leicht zu beweisen, dafs die Formeln (11), (12), (13) und (14) auch auf ein solches System anwendbar sind. In der That haben wir für jede Phase für die Gröfse Φ einen Ausdruck von der Form (9) und daher wird Φ für das ganze System durch Formel (9) ausgedrückt; in derselben enthält jedoch die Summe Nn Glieder, wobei N die Anzahl der Phasen und n die Anzahl der verschiedenen Stoffe oder der im System vorkommenden Arten der Moleküle ist. Wir drücken dieses symbolisch durch die Formel

$$\Phi = T\Sigma[n_0(Hlgh_0 - \varphi_0) + \\ + n_1(Hlgh_1 - \varphi_1) - n_2(Hlgh_2 - \varphi_2) + \cdots] \quad . \quad . \quad (14, a)$$

aus, in welcher das Zeichen Σ die auf N Phasen des Systems ausgedehnte Summierung bedeutet. Schreiben wir die Bedingungsgleichung $d\Phi = 0$ hin und vertauschen wir alle Gröfsen δn mit den denselben proportionalen Gröfsen ν, so müssen wir im Auge haben, dafs jetzt die Änderung vom Übergang der Moleküle oder ihrer Bestandteile aus einer Phase in eine andere begleitet sein kann. Erwägungen, welche den vorhergehenden vollkommen analog sind, ergeben statt (10, (11) und (12)

$$\Sigma(\nu_0 lgh_0 + \nu_1 lgh_1 + \nu_2 lgh_2 + \cdots) = \frac{1}{H}\Sigma\nu_i\varphi_i = lgK(p,t) \cdot \quad (15)$$

$$h_0^{\nu_0} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \cdots = K(p,t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Die Bedeutung des Zeichens Σ ist dieselbe wie in der Formel (14, a). In Formel (16) ist die Anzahl der Faktoren links gleich Nn, und von den Gröfsen h sind wenigstens $N - 1$ Gröfsen nahezu gleich eins, denn das System kann nur eine gasförmige Phase enthalten, für welche die Gröfsen h keinerlei Bedingungen unterworfen sind; folglich sind in dem System $N - 1$ oder N verdünnte Lösungen vorhanden, von denen jede ein h enthält, welches nahezu gleich eins ist. Es ist leicht, sich davon zu überzeugen, dafs die Formeln (13) und (14)

$$\frac{\partial lgK}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

$$\frac{\partial lgK}{\partial p} = -\frac{s}{HT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

ihre Gültigkeit auch für das in Rede stehende System behalten. Die wichtigen Folgerungen, welche wir aus den Formeln (13) und (14), S. 887, zogen, beziehen sich offenbar auch auf dieses System. Planck zieht aus der Formel (15) noch eine weitere Folge-

rung. Die Funktion K ist eine endliche und daher kann kein einziges h gleich Null sein. Es bedeutet dieses, dafs in jeder Phase alle überhaupt möglichen Arten von Molekülen, wenn auch nur in minimalen Mengen, vorhanden sein müssen. Hieraus erklärt es sich, weshalb ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein fester Körper nie von den letzten Spuren der in ihnen gelösten Stoffe absolut befreit werden können. Ferner zieht Planck den Schlufs, dafs zwischen sich berührenden festen Körpern stets eine wenn auch äufserst langsame Diffusion stattfinden mufs.

Eine kritische Besprechung der Planckschen Theorie von Cantor (1903) ist von Planck (1903) ausführlich beantwortet worden.

Eine Erweiterung derselben Theorie versuchte Jahn (1902), dessen Theorie sich auf den Spezialfall bezieht, dafs die Lösung einen Elektrolyten und die durch Dissociation desselben entstandenen Ionen enthält, so dafs im ganzen drei gelöste Stoffe in dem Lösungsmittel enthalten sind. Jahn setzt voraus, dafs in den Ausdrücken (3) und (4), S. 884, für U und V noch Glieder vorhanden sind, die von der Wechselwirkung dieser drei Stoffe untereinander und mit dem Lösungsmittel abhängen.

Als hierher gehörig lassen sich noch verschiedene Arbeiten von Helmholtz, Duhem, Umow u. a. rechnen. Eine thermodynamische Theorie gesättigter Lösungen hat Schiller (1901) entwickelt.

§ 5. **Löslichkeit.** Die experimentellen Daten, welche die Lösungen fester, flüssiger und gasförmiger Körper betreffen, wurden in Bd. I. dargelegt. In diesem, sowie in den folgenden Paragraphen beabsichtigen wir diejenigen in Lösungen vorkommenden Erscheinungen zu betrachten, welche in Bd. I entweder gar nicht berührt oder nur flüchtig gestreift wurden; hierbei richten wir unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die theoretische Seite der Fragen, besonders auf die Anwendung der Ergebnisse der Thermodynamik auf diese Fragen.

Das Auflösen eines Stoffes wird im allgemeinen von dem Freiwerden oder der Absorption einer gewissen Wärmemenge, welche wir als Lösungswärme bezeichnen wollen, begleitet. Diese Wärmemenge werden wir als positiv ansehen, wenn sie bei dem Auflösen frei wird; in der Mehrzahl der Fälle ist die Lösungswärme negativ, d. h. das Auflösen wird von einer Abkühlung begleitet. Eine Darlegung der experimentellen und theoretischen Untersuchungen, welche die Lösungswärme betreffen, wird in § 7 gegeben werden.

Clausius, Arrhenius und Planck begründeten die Theorie der Dissociation wässeriger Lösungen von Elektrolyten; die Grundlagen dieser Theorie wurden bereits in Bd. I dargelegt.

Die gelösten Stoffe üben einen Druck besonderer Art auf Wandungen aus, welche für sie undurchlässig, für das Lösungsmittel jedoch

durchlässig sind. Dieser Druck, welcher als **osmotischer** Druck bezeichnet wird und zuerst von **Pfeffer** genau untersucht wurde, ist bereits in Bd. I besprochen worden. Die weiteren Details, besonders die Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck und anderen Erscheinungen sollen weiter unten betrachtet werden.

Van't Hoff stellte, sich auf die Versuche von **Pfeffer** stützend, seine berühmte Theorie der **Analogie zwischen gelösten Stoffen und Gasen** auf: der osmotische Druck eines nicht dissociierten gelösten Stoffes ist gleich dem Druck, welchen derselbe Stoff ausüben würde, wenn er im gasförmigen Zustande das Volumen v der Lösung einnehmen und die Temperatur T derselben besitzen würde. **Verdünnte** Lösungen sind den verdünnten Gasen analog, welche den Gesetzen von **Boyle** und **Mariotte** folgen, und daher ist auf solche Lösungen die Formel

$$Pv = RT \quad \text{. . . . . (19)}$$

anwendbar, in der P den osmotischen Druck bedeutet und R eine Konstante ist, welche der Dichte oder dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes vom Volumen v umgekehrt proportional ist. Für wässerige Lösungen von Elektrolyten haben wir statt (19) die Formel

$$Pv = iRT \quad \text{. . . . . (20)}$$

in welcher der Faktor i vom Grade der Dissociation abhängig ist. Von der Theorie **van't Hoffs** war schon in Bd. I die Rede.

Der **Druck** hat einen gewissen Einfluſs auf die Löslichkeit der Stoffe (Bd. I).

Die Löslichkeit eines Stoffes ist sowohl von **der Art dieses Stoffes**, als auch vom Lösungsmittel abhängig, doch ist es bisher nicht gelungen, irgend welche allgemeine Gesetze oder Regelmäſsigkeiten dafür festzustellen. Eine Ausnahme bilden die Gesetzmäſsigkeiten, welche von **Carnelley** und **A. Thomson** gefunden wurden und die sich auf **isomere** Verbindungen beziehen.

1. Ordnet man eine Gruppe isomerer organischer Verbindungen einerseits nach dem Grade ihrer Löslichkeit und andererseits nach ihren Schmelzpunkten, so erweisen sich die beiden Reihen als identisch, wobei die leichter schmelzende Verbindung zugleich auch die leichter lösliche ist. Diese Gesetzmäſsigkeit fand Bestätigung an 1755 von 1778 von den oben genannten Forschern gesammelten Fällen.

2. Für eine Gruppe isomerer Säuren stimmen auſserdem noch die Reihen, welche man bei der Ordnung der Salze dieser Säuren nach den Schmelzpunkten und den Löslichkeitsverhältnissen derselben erhält, mit der Reihe, welche man für die Säuren selbst erhält, überein. Diese Gesetzmäſsigkeit fand an 138 von 143 Fällen ihre Bestätigung.

3. Die Anordnung der Isomeren in der oben erwähnten Reihenfolge ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. Diese Gesetzmäſsigkeit fand an sämtlichen untersuchten 666 Fällen ihre Bestätigung.

4. Das Verhältnis der Löslichkeit zweier Isomeren zu einander ist für alle Lösungsmittel ungefähr dasselbe.

Wir wollen noch auf eine weitere Gesetzmäfsigkeit verweisen, welche die Löslichkeit homologer Reihen betrifft und von L. Henry gefunden wurde: in der Reihe der Säuren vom Typus $C_n O_4 H_{2n-2}$ (Oxalsäure $C_2 O_4 H_2$, Malonsäure $C_3 O_4 H_4$, Bernsteinsäure $C_4 O_4 H_6$, Glutarsäure $C_5 O_4 H_8$ u. s. w.) sind alle Säuren, in denen n eine gerade Zahl ist, in Wasser schwer löslich, diejenigen Säuren, in denen n eine ungerade Zahl ist, dagegen in Wasser leicht löslich.

Der Einflufs der Temperatur auf die Löslichkeit ist in Bd. I eingehend besprochen worden, und halten wir es daher für überflüssig, weitere Auszüge aus dem reichhaltigen, von verschiedenen Forschern wie Paggiale, Alluard, Mulder, Kremers, Coppet, Thilden und Shenstone (für Temperaturen über 100°), Etard, Nordenskjöld u. a. gesammelten Material zu geben.

Wenden wir uns nun den theoretischen Erklärungsversuchen der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur zu. Le Chatelier und van't Hoff gaben fast gleichzeitig (1885—1886) die folgende Ableitung. Wir hatten für den Übergang aus dem festen oder flüssigen Zustande in den gasförmigen folgende Formel

$$\varrho = A T (\sigma - s) \frac{\partial p}{\partial t} \quad \dots\dots\dots \quad (21)$$

in welcher ϱ die latente Verdampfungswärme, σ das specifische Volumen des Dampfes, s das specifische Volumen des flüssigen oder festen Körpers, A das thermische Arbeitsäquivalent bedeutet. Vernachlässigen wir die Gröfse s und ersetzen wir σ durch den Buchstaben v, so erhalten wir

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\varrho}{A T v} \quad \dots\dots\dots \quad (22)$$

Von der Theorie van't Hoffs ausgehend, nach welcher das Auflösen ein dem Verdampfen vollkommen analoger Vorgang ist, können wir die Formel (22) auch auf Lösungen anwenden, wobei wir statt p den osmotischen Druck P setzen müssen; ϱ ist die negative Lösungswärme, so dafs $\varrho > 0$ ist, wenn bei dem Auflösen Wärme absorbiert wird. Der osmotische Druck P kann offenbar als Mafs der Löslichkeit, d. h. der Menge des in der Volumeneinheit des Lösungsmittels verteilten Stoffes gelten. Formel (22) zeigt, dafs ϱ und $\frac{\partial P}{\partial T}$ das gleiche Vorzeichen haben müssen. Hieraus folgt, dafs die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunehmen mufs, wenn bei dem Auflösen Wärme absorbiert wird; dagegen mufs die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnehmen, wenn bei dem Auflösen Wärme frei wird. Diesen Satz haben wir bereits S. 479 als

notwendige Folge des Prinzips von Le Chatelier und Braun angeführt. Für die Mehrzahl der Salze gilt der erste Fall; den zweiten Fall haben wir bei Kalk, schwefelsaurem Cer und anderen Salzen.

Nimmt man den Ausdruck für v aus der Formel (20) und substituiert ihn in (22), so erhält man

$$\frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{\varrho}{i A R T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Für nicht dissociierte Lösungen haben wir

$$\frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{\varrho}{A R T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

Weitere Betrachtungen werden wir in § 7 an die Formel (24) knüpfen, und zwar im Zusammenhang mit der allgemeinen Frage nach den Wärmeerscheinungen, welche die Auflösung und die Verdünnung von Lösungen begleiten.

Von grofsem Interesse ist die Frage der Löslichkeit eines festen Stoffes in der Nähe seines Schmelzpunktes oder bei noch höherer Temperatur. In einigen Fällen erweist sich der Stoff beim Schmelzpunkte als vollkommen löslich, d. h. der flüssige Stoff und das Lösungsmittel vermischen sich miteinander in allen Verhältnissen. Hierher gehört z. B. $AgNO_3$, dessen Löslichkeit in Wasser Etard in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen, welche weit höher lagen als 100^0, untersuchte. Er fand für die Löslichkeit (Anzahl der Teile des Stoffes in 100 Teilen der Lösung) den Ausdruck: $81 + 0{,}1328 t$, welcher bei 198^0 die Löslichkeit 100 ergiebt; es ist jedoch 198^0 gerade der Schmelzpunkt des salpetersauren Silbers. In anderen Fällen besitzt der flüssige Stoff seinen bestimmten Löslichkeitsgrad. Walker leitete aus (24) die bemerkenswerte Formel

$$\lambda = R T_0 (tg\,\alpha' - tg\,\alpha) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

ab. In derselben ist λ die latente Schmelzwärme des Stoffes, T_0 sein Schmelzpunkt. Die Bedeutung von α' und α ist folgende: sind P und P' die osmotischen Drucke der Lösungen des festen und des flüssigen Stoffes oder die denselben proportionalen Löslichkeiten, dann erweist es sich, dafs $T\lg P$ und $T\lg P'$ lineare Funktionen von T sind und folglich durch gerade Linien dargestellt werden können, wenn man die T als Abscissen wählt. Die beiden Geraden schneiden sich im Punkte T_0; α und α' sind die Winkel, welche diese Geraden mit der Abscissenachse bilden. Untersucht man die Löslichkeitsverhältnisse, so kann man mit Hülfe von (25) λ berechnen. Walker wies nach, dafs Formel (25) mit den Beobachtungen befriedigend übereinstimmt; für eine Lösung von Wasser in Äther erhält man $\lambda = 77$ (statt 80), wenn man annimmt, dafs dem Molekül Wasser im Äther die Formel H_4O_2 entspricht.

§ 6. Osmotischer Druck und Diffusion in Lösungen. Der experimentelle Teil der Fragen, welche sich auf den osmotischen Druck und auf die Diffusion beziehen, wurde ausführlich genug in Bd. I besprochen. An dieser Stelle wollen wir die Grundlagen der Theorie dieser Erscheinungen und weiter unten die Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck und anderen Erscheinungen darlegen.

Wir wollen vor allem zeigen, auf welche Weise die Formel $Pv = RT$ für den osmotischen Druck aus der in § 4 dargelegten Planckschen Theorie abgeleitet werden kann. Stellen wir uns ein System vor, welches aus zwei flüssigen Phasen besteht; die erste Phase stellt eine verdünnte Lösung dar, welche n_1 Grammmoleküle der gelösten Substanz und n_0 Grammmoleküle des Lösungsmittels enthält; die zweite Phase besteht aus dem reinen Lösungsmittel. Beide Phasen besitzen dieselbe Temperatur und sind voneinander durch eine halbdurchlässige Scheidewand, welche nur das Lösungsmittel durchläfst, getrennt. Die Konzentrationen sind folgende:

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1} \qquad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \qquad h' = 1,$$

wobei sich die beiden ersten Konzentrationen auf die erste Phase beziehen, die dritte dagegen auf die zweite Phase. Bei konstantem p und t ist nur eine Änderung möglich: der Übergang eines Moleküls des Lösungsmittels aus der ersten Phase in die zweite; in diesem Falle ist

$$\nu_0 = -1 \qquad \nu_1 = 0 \qquad \nu' = +1.$$

Formel (15) ergiebt

$$-\,lg\,h_0 = \frac{1}{H}(-\varphi_0 + \varphi'),$$

oder

$$lg\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = \frac{1}{H}(\varphi' - \varphi_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Bei kleinem $\frac{n_1}{n_0}$ kann man $\frac{n_1}{n_0}$ für $lg\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right)$ setzen. Die Gröfsen φ' und φ_0, welche sich auf das Lösungsmittel in beiden Phasen beziehen, sind Funktionen von p und t; da jedoch die Temperatur t in beiden Phasen die gleiche ist, so müssen die Drucke in beiden Phasen verschieden sein; wir wollen sie mit p_0 und p' bezeichnen. Näherungsweise können wir annehmen, siehe (8, a), S. 885, dafs

$$\varphi' = \varphi_0 + (p' - p_0)\frac{\partial \varphi}{\partial p} = \varphi_0 - (p' - p_0)\frac{v_0}{T}$$

ist, wo v_0 das Volumen eines Grammmoleküls des Lösungsmittels ist. Jetzt haben wir statt (26)

$$\frac{n_1}{n_0} = (p_0 - p')\frac{v_0}{HT}.$$

Die Differenz $p_0 - p'$ ist eben der osmotische Druck P, so daſs wir haben:

$$P\frac{n_0 v_0}{n_1} = HT;$$

$n_0 v_0$ unterscheidet sich sehr wenig vom Volumen der ganzen Lösung und ist daher $\frac{n_0 v_0}{n_1}$ gleich dem Volumen, welches **in der Lösung** von einem Grammmolekül der gelösten Substanz eingenommen wird. Bezeichnen wir dieses Volumen mit v, so erhalten wir für **ein Grammmolekül** der gelösten Substanz $Pv = HT$, und für **die Gewichtseinheit**

$$Pv = RT;$$

dieses ist aber die Formel von **van't Hoff**.

Wilderman (1898) hat theoretisch gezeigt, daſs auch ein dem **Dalton**schen (S. 768) analoges Gesetz für den osmotischen Druck einer Mischung mehrerer gelöster Körper gelten muſs.

Auf die weitere umfangreiche Litteratur über osmotischen Druck können wir hier nicht eingehen. In erster Linie wären nach **van't Hoff** hier die Arbeiten von **Arrhenius**, **Nernst**, **Boltzmann**, **Duhem**, **Riecke**, **Bredig**, **van der Waals**, **Tammann**, **Planck**, **Noyes**, **Poynting**, **Grusinzeff**, **Lord Rayleigh**, **Schreber**, **Barmwater**, **Ewan** u. a. zu nennen.

Eine Theorie der **Diffusion** gelöster Substanzen, welche sich auf die Theorie des osmotischen Druckes stützt, wurde von **Nernst** gegeben. Wir können hier nur einen geringen Teil dieser Theorie darlegen und lassen alles fort, was sich auf den Zusammenhang zwischen der Diffusion und der Elektrolyse bezieht (Geschwindigkeit der Ionen und dergleichen); wir kommen darauf in Bd. IV zurück. Wir wollen hier noch die alte Diffusionstheorie, welche von **Fick** (Bd. I) gegeben wurde, erwähnen. Nehmen wir an, die Lösung erfülle ein cylindrisches Gefäſs, in dessen Achse wir uns die Koordinate x denken; es sei s die Fläche des Querschnittes des Gefäſses; h die Konzentration in einem dieser Querschnitte, d. h. die Anzahl der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Grammmoleküle der Substanz; offenbar ist $h = f(x)$. Die in der Zeit τ durch den Querschnitt s hindurchgehende Menge S der gelösten Substanz ist gleich

$$S = -ks\tau\frac{dh}{dx} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (27)$$

wo k der Koeffizient der Diffusion ist und S in Grammmolekülen ausgedrückt ist. Numerisch ist k gleich derjenigen Substanzmenge, welche

in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes hindurchgeht, wenn sich die Konzentration um eine Einheit pro Längeneinheit ändert. Als Zeiteinheit wählt man gewöhnlich einen Tag (24 Stunden) gleich 86 400 Sekunden. Als Beispiel führen wir an, daſs nach den Untersuchungen von Scheffer für Harnstoff ($CON_2H_4 = 60$) $k = 0{,}81$ bei $7{,}5^0$ ist.

Wenden wir uns nun der Theorie von Nernst zu. Es sei K diejenige Kraft, welche auf ein Grammmolekül einer Substanz einwirken muſs, damit es sich in der Lösung mit der Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde fortbewegt. In einer Schicht eines Querschnittes, deren Dicke dx ist, befinden sich $hs\,dx$ Grammmoleküle der Substanz; diese Substanz befindet sich in Bewegung, weil auf sie von beiden Seiten nicht der gleiche osmotische Druck, sondern von der einen Seite der Druck sP, von der anderen Seite der Druck $s\left(P + \frac{dP}{dx}\,dx\right)$ einwirkt. Die wirksame Kraft ist gleich $-s\,\frac{dP}{dx}\,dx = -sP_0\,\frac{dh}{dx}\,dx$, wo P_0 der osmotische Druck bei der Konzentration $h = 1$ ist. Auf ein Grammmolekül wirkt die Kraft $-sP_0\,\frac{dh}{dx}\,dx : hs\,dx = -\frac{P_0}{h}\,\frac{dh}{dx}$ ein, unter deren Einwirkung sich die in der Schicht befindliche Substanz mit der Geschwindigkeit von $\frac{P_0}{Kh}\,\frac{dh}{dx}$ cm pro Sekunde fortbewegt. Eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Länge enthält die Substanzmenge sh, folglich passieren die Schicht $-\frac{P_0}{Kh}\,\frac{dh}{dx}\,sh = -\frac{P_0 s}{K}\,\frac{dh}{dx}$ Grammmoleküle der Substanz pro Sekunde. In τ Tagen geht die Menge

$$S = -86\,400\,\frac{P_0 s \tau}{K}\,\frac{dh}{dx} \quad \ldots \ldots \quad (28)$$

hindurch. Vergleichen wir diese Formel mit (27), so erhalten wir

$$K = \frac{86\,400\,P_0}{k} \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

P_0 ist gleich dem Druck eines Grammmoleküls Gas, welches bei einer gegebenen Temperatur t die Einheit des Volumens erfüllt. Beziehen wir k auf 1 qcm und drücken wir K in Kilogrammen aus, so muſs P_0 dem in Kilogrammen pro Quadratcentimeter ausgedrückten, beispielsweise von 32 g Sauerstoff, welche in 1 ccm enthalten sind, ausgeübten Druck gleichkommen. Wir wissen, daſs 32 g Sauerstoff bei 0^0 und einem Druck von 1 Atmosphäre = 1,033 kg pro Quadratcentimeter, ein Volumen von 22 376 ccm einnehmen. Hieraus ergiebt sich $P_0 = 22\,376 \,.\, 1{,}033\,(1 + \alpha t)$. Setzen wir diesen Wert in (29) ein, so erhalten wir in abgerundeten Zahlen

Das zweite Glied ist gleich Null, denn $\Sigma n_i \delta lg h_i$ ist gleich $\Sigma \frac{n_i}{h_i} \delta h_i$; es ist jedoch $\frac{n_i}{h_i} = \Sigma n_i$; folglich ist das zweite Glied gleich $\Sigma n_i \cdot \Sigma \delta h_i = \Sigma n_i \cdot \delta \Sigma h_i = 0$, weil $\Sigma h_i = 1$ und folglich $\delta \Sigma h_i = 0$ ist. Somit erhält man

$$\Sigma (H lg h_i - \varphi_i) \delta n_i = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9, a)$$

Die Gröfsen δn_i dürfen nicht willkürlich gewählt sein, da die chemischen Umwandlungen nur auf dem Wege des Entstehens und des Zerfalls ganzer Moleküle erfolgen können. Die Gröfsen δn_i müssen sich daher zueinander ebenso verhalten wie die ganzen Zahlen ν_i, welche angeben, wieviel Moleküle eines gegebenen Stoffes entstehen ($\nu_i > 0$) oder zerfallen ($\nu_i < 0$). Auf S. 569 wurden bereits diese Zahlen ν_i eingeführt; die auf S. 569 bis 572 vorkommenden Beispiele erläutern hinreichend die Bedeutung dieser Zahlen. Substituieren wir für die Werte δn_i in (9, a) die denselben proportionalen Zahlen ν_i, so erhalten wir

$$\Sigma \nu_i lg h_i = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \varphi_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Die rechte Seite ist von den Werten n_i oder h_i unabhängig; sie ist eine Funktion von p und t, welche wir mit $lg K(p, t)$ oder einfach mit $lg K$ bezeichnen wollen. Auf diese Weise erhalten wir schliefslich die Bedingungsgleichung des Gleichgewichts einer verdünnten Lösung, d. h. die Bedingung für die Abwesenheit einer durch die Zahlen ν_i charakterisierten Reaktion:

$$\Sigma \nu_i lg h_i = lg K(p, t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

oder

$$h_0^{\nu_0} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \cdots = K(p, t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Wenn noch andere Reaktionen möglich sind, so erhält man eine Reihe ähnlicher Bedingungsgleichungen des Gleichgewichts mit verschiedenen ν_i und mit verschiedenen Funktionen K. Die Bedingungsgleichung (12) wird als Plancksche Gleichung bezeichnet. Die Gleichung von Gibbs, siehe (52) S. 570, stellt einen speziellen Fall der Planckschen Gleichung dar, und zwar den, wo die zu betrachtende Lösung gasförmig ist. Dafür bezieht sich jedoch die Gibbssche Gleichung nicht nur auf „verdünnte Lösungen“, sondern auch auf ein beliebiges Gasgemisch; die Funktion $K(p, t)$ hat in der Gibbsschen Gleichung eine vollständig bestimmte Form.

Mit der Änderung von p und t ändern sich auch die Bedingungen des Gleichgewichts. Wir wollen nun die allgemeinen Ausdrücke für die Differentiale von $lg K$ nach p und t entwickeln. Es sei s diejenige Zunahme des Volumens, welche von der durch die Zahlen ν_i bestimmten Reaktion begleitet wird, und es sei q die bei dieser Reaktion

absorbierte Wärmemenge. Offenbar ist $s = \Sigma \nu_i v_i$; die Energie nimmt um den Betrag $\Sigma \nu_i u_i$ zu, die äufsere Arbeit ist gleich $ps = p\Sigma \nu_i v_i$. Drücken wir q in mechanischen Einheiten aus, so erhalten wir $q = \Sigma \nu_i u_i + p\Sigma \nu_i v_i$. Aus der Gleichung $lg\, K = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \varphi_i$ ergiebt sich

$$\frac{\partial\, lg K}{\partial T} = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial T}, \quad \frac{\partial\, lg K}{\partial p} = \frac{1}{H} \Sigma \nu_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} \quad . \quad . \quad (12\,a)$$

Formel (8, a) ergiebt

$$d\varphi_i = ds_i - \frac{du_i + p dv_i + v_i dp}{T} + \frac{u_i + pv_i}{T^2} dT,$$

oder, siehe (4, a),

$$d\varphi_i = \frac{u_i + pv_i}{T^2} dT - \frac{v_i}{T} dp.$$

Hieraus folgt

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial T} = \frac{u_i + pv_i}{T^2}; \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial p} = -\frac{v_i}{T}.$$

Ferner ergiebt sich aus (12, a)

$$\frac{\partial\, lg K}{\partial T} = \frac{1}{HT^2} (\Sigma \nu_i u_i + p\Sigma \nu_i v_i), \quad \frac{\partial\, lg K}{\partial p} = -\frac{1}{HT} \Sigma \nu_i v_i,$$

oder

$$\frac{\partial\, lg K}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

$$\frac{\partial\, lg K}{\partial p} = -\frac{s}{HT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Diese äufserst bemerkenswerten Formeln beweisen, dafs, wenn die Reaktion ohne Wärmeeffekte ($q = 0$) erfolgt, die Bedingung des Gleichgewichts von der Temperatur unabhängig ist; erfolgt die Reaktion ohne Änderung des Volumens ($s = 0$), so ist die Bedingung des Gleichgewichts vom Drucke unabhängig. Es versteht sich, dafs man unter Gleichgewicht die Abwesenheit eben derjenigen Reaktion zu verstehen hat, auf welche sich die Gröfsen q und s beziehen.

Die von uns entwickelten Grundformeln (11), (12), (13) und (14) beziehen sich auf eine verdünnte Lösung, d. h. auf eine gasförmige, flüssige oder feste Phase. Die Formel (13) ist übrigens als Bedingung für das chemische Gleichgewicht bereits von van't Hoff abgeleitet worden.

Gehen wir nun zu dem Falle eines Systems über, welches aus einer beliebigen Anzahl von Phasen besteht, von denen jede eine ver-

dünnte Lösung ist, d. h. einen Stoff in bedeutend gröfserer Menge als die übrigen enthält, wobei dieser Stoff in den verschiedenen Phasen nicht derselbe zu sein braucht. Die gasförmige Phase braucht keinen solchen vorherrschenden Stoff zu enthalten. Es ist leicht zu beweisen, dafs die Formeln (11), (12), (13) und (14) auch auf ein solches System anwendbar sind. In der That haben wir für jede Phase für die Gröfse Φ einen Ausdruck von der Form (9) und daher wird Φ für das ganze System durch Formel (9) ausgedrückt; in derselben enthält jedoch die Summe Nn Glieder, wobei N die Anzahl der Phasen und n die Anzahl der verschiedenen Stoffe oder der im System vorkommenden Arten der Moleküle ist. Wir drücken dieses symbolisch durch die Formel

$$\Phi = T\Sigma[n_0(Hlgh_0 - \varphi_0) + \\ + n_1(Hlgh_1 - \varphi_1) - n_2(Hlgh_2 - \varphi_2) + \cdots] \quad . \quad . \quad (14, a)$$

aus, in welcher das Zeichen Σ die auf N Phasen des Systems ausgedehnte Summierung bedeutet. Schreiben wir die Bedingungsgleichung $d\Phi = 0$ hin und vertauschen wir alle Gröfsen δn mit den denselben proportionalen Gröfsen ν, so müssen wir im Auge haben, dafs jetzt die Änderung vom Übergang der Moleküle oder ihrer Bestandteile aus einer Phase in eine andere begleitet sein kann. Erwägungen, welche den vorhergehenden vollkommen analog sind, ergeben statt (10, (11) und (12)

$$\Sigma(\nu_0 lgh_0 + \nu_1 lgh_1 + \nu_2 lgh_2 + \cdots) = \frac{1}{H}\Sigma\nu_i\varphi_i = lgK(p,t) \cdot \quad (15)$$

$$h_0^{\nu_0} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \cdots = K(p,t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Die Bedeutung des Zeichens Σ ist dieselbe wie in der Formel (14, a). In Formel (16) ist die Anzahl der Faktoren links gleich Nn, und von den Gröfsen h sind wenigstens $N - 1$ Gröfsen nahezu gleich eins, denn das System kann nur eine gasförmige Phase enthalten, für welche die Gröfsen h keinerlei Bedingungen unterworfen sind; folglich sind in dem System $N - 1$ oder N verdünnte Lösungen vorhanden, von denen jede ein h enthält, welches nahezu gleich eins ist. Es ist leicht, sich davon zu überzeugen, dafs die Formeln (13) und (14)

$$\frac{\partial lgK}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

$$\frac{\partial lgK}{\partial p} = -\frac{s}{HT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

ihre Gültigkeit auch für das in Rede stehende System behalten. Die wichtigen Folgerungen, welche wir aus den Formeln (13) und (14), S. 887, zogen, beziehen sich offenbar auch auf dieses System. Planck zieht aus der Formel (15) noch eine weitere Folge-

rung. Die Funktion K ist eine endliche und daher kann kein einziges h gleich Null sein. Es bedeutet dieses, dafs in jeder Phase alle überhaupt möglichen Arten von Molekülen, wenn auch nur in minimalen Mengen, vorhanden sein müssen. Hieraus erklärt es sich, weshalb ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein fester Körper nie von den letzten Spuren der in ihnen gelösten Stoffe absolut befreit werden können. Ferner zieht Planck den Schlufs, dafs zwischen sich berührenden festen Körpern stets eine wenn auch äufserst langsame Diffusion stattfinden mufs.

Eine kritische Besprechung der Planckschen Theorie von Cantor (1903) ist von Planck (1903) ausführlich beantwortet worden.

Eine Erweiterung derselben Theorie versuchte Jahn (1902), dessen Theorie sich auf den Spezialfall bezieht, dafs die Lösung einen Elektrolyten und die durch Dissociation desselben entstandenen Ionen enthält, so dafs im ganzen drei gelöste Stoffe in dem Lösungsmittel enthalten sind. Jahn setzt voraus, dafs in den Ausdrücken (3) und (4), S. 884, für U und V noch Glieder vorhanden sind, die von der Wechselwirkung dieser drei Stoffe untereinander und mit dem Lösungsmittel abhängen.

Als hierher gehörig lassen sich noch verschiedene Arbeiten von Helmholtz, Duhem, Umow u. a. rechnen. Eine thermodynamische Theorie gesättigter Lösungen hat Schiller (1901) entwickelt.

§ 5. Löslichkeit. Die experimentellen Daten, welche die Lösungen fester, flüssiger und gasförmiger Körper betreffen, wurden in Bd. I. dargelegt. In diesem, sowie in den folgenden Paragraphen beabsichtigen wir diejenigen in Lösungen vorkommenden Erscheinungen zu betrachten, welche in Bd. I entweder gar nicht berührt oder nur flüchtig gestreift wurden; hierbei richten wir unsere Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die theoretische Seite der Fragen, besonders auf die Anwendung der Ergebnisse der Thermodynamik auf diese Fragen.

Das Auflösen eines Stoffes wird im allgemeinen von dem Freiwerden oder der Absorption einer gewissen Wärmemenge, welche wir als Lösungswärme bezeichnen wollen, begleitet. Diese Wärmemenge werden wir als positiv ansehen, wenn sie bei dem Auflösen frei wird; in der Mehrzahl der Fälle ist die Lösungswärme negativ, d. h. das Auflösen wird von einer Abkühlung begleitet. Eine Darlegung der experimentellen und theoretischen Untersuchungen, welche die Lösungswärme betreffen, wird in § 7 gegeben werden.

Clausius, Arrhenius und Planck begründeten die Theorie der Dissociation wässeriger Lösungen von Elektrolyten; die Grundlagen dieser Theorie wurden bereits in Bd. I dargelegt.

Die gelösten Stoffe üben einen Druck besonderer Art auf Wandungen aus, welche für sie undurchlässig, für das Lösungsmittel jedoch

durchlässig sind. Dieser Druck, welcher als osmotischer Druck bezeichnet wird und zuerst von Pfeffer genau untersucht wurde, ist bereits in Bd. I besprochen worden. Die weiteren Details, besonders die Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck und anderen Erscheinungen sollen weiter unten betrachtet werden.

Van't Hoff stellte, sich auf die Versuche von Pfeffer stützend, seine berühmte Theorie der Analogie zwischen gelösten Stoffen und Gasen auf: der osmotische Druck eines nicht dissociierten gelösten Stoffes ist gleich dem Druck, welchen derselbe Stoff ausüben würde, wenn er im gasförmigen Zustande das Volumen v der Lösung einnehmen und die Temperatur T derselben besitzen würde. Verdünnte Lösungen sind den verdünnten Gasen analog, welche den Gesetzen von Boyle und Mariotte folgen, und daher ist auf solche Lösungen die Formel

$$Pv = RT \quad (19)$$

anwendbar, in der P den osmotischen Druck bedeutet und R eine Konstante ist, welche der Dichte oder dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes vom Volumen v umgekehrt proportional ist. Für wässerige Lösungen von Elektrolyten haben wir statt (19) die Formel

$$Pv = iRT \quad (20)$$

in welcher der Faktor i vom Grade der Dissociation abhängig ist. Von der Theorie van't Hoffs war schon in Bd. I die Rede.

Der Druck hat einen gewissen Einfluſs auf die Löslichkeit der Stoffe (Bd. I).

Die Löslichkeit eines Stoffes ist sowohl von der Art dieses Stoffes, als auch vom Lösungsmittel abhängig, doch ist es bisher nicht gelungen, irgend welche allgemeine Gesetze oder Regelmäſsigkeiten dafür festzustellen. Eine Ausnahme bilden die Gesetzmäſsigkeiten, welche von Carnelley und A. Thomson gefunden wurden und die sich auf isomere Verbindungen beziehen.

1. Ordnet man eine Gruppe isomerer organischer Verbindungen einerseits nach dem Grade ihrer Löslichkeit und andererseits nach ihren Schmelzpunkten, so erweisen sich die beiden Reihen als identisch, wobei die leichter schmelzende Verbindung zugleich auch die leichter lösliche ist. Diese Gesetzmäſsigkeit fand Bestätigung an 1755 von 1778 von den oben genannten Forschern gesammelten Fällen.

2. Für eine Gruppe isomerer Säuren stimmen auſserdem noch die Reihen, welche man bei der Ordnung der Salze dieser Säuren nach den Schmelzpunkten und den Löslichkeitsverhältnissen derselben erhält, mit der Reihe, welche man für die Säuren selbst erhält, überein. Diese Gesetzmäſsigkeit fand an 138 von 143 Fällen ihre Bestätigung.

3. Die Anordnung der Isomeren in der oben erwähnten Reihenfolge ist von der Natur des Lösungsmittels unabhängig. Diese Gesetzmäſsigkeit fand an sämtlichen untersuchten 666 Fällen ihre Bestätigung.

4. Das Verhältnis der Löslichkeit zweier Isomeren zu einander ist für alle Lösungsmittel ungefähr dasselbe.

Wir wollen noch auf eine weitere Gesetzmäfsigkeit verweisen, welche die Löslichkeit homologer Reihen betrifft und von L. Henry gefunden wurde: in der Reihe der Säuren vom Typus $C_n O_4 H_{2n-2}$ (Oxalsäure $C_2 O_4 H_2$, Malonsäure $C_3 O_4 H_4$, Bernsteinsäure $C_4 O_4 H_6$, Glutarsäure $C_5 O_4 H_8$ u. s. w.) sind alle Säuren, in denen n eine gerade Zahl ist, in Wasser schwer löslich, diejenigen Säuren, in denen n eine ungerade Zahl ist, dagegen in Wasser leicht löslich.

Der Einflufs der Temperatur auf die Löslichkeit ist in Bd. I eingehend besprochen worden, und halten wir es daher für überflüssig, weitere Auszüge aus dem reichhaltigen, von verschiedenen Forschern wie Paggiale, Alluard, Mulder, Kremers, Coppet, Thilden und Shenstone (für Temperaturen über 100°), Etard, Nordenskjöld u. a. gesammelten Material zu geben.

Wenden wir uns nun den theoretischen Erklärungsversuchen der Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur zu. Le Chatelier und van't Hoff gaben fast gleichzeitig (1885—1886) die folgende Ableitung. Wir hatten für den Übergang aus dem festen oder flüssigen Zustande in den gasförmigen folgende Formel

$$\varrho = A\,T\,(\sigma - s)\,\frac{\partial p}{\partial t} \quad \text{. . . . . . .} \quad (21)$$

in welcher ϱ die latente Verdampfungswärme, σ das specifische Volumen des Dampfes, s das specifische Volumen des flüssigen oder festen Körpers, A das thermische Arbeitsäquivalent bedeutet. Vernachlässigen wir die Gröfse s und ersetzen wir σ durch den Buchstaben v, so erhalten wir

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\varrho}{A\,T\,v} \quad \text{. . . . .} \quad (22)$$

Von der Theorie van't Hoffs ausgehend, nach welcher das Auflösen ein dem Verdampfen vollkommen analoger Vorgang ist, können wir die Formel (22) auch auf Lösungen anwenden, wobei wir statt p den osmotischen Druck P setzen müssen; ϱ ist die negative Lösungswärme, so dafs $\varrho > 0$ ist, wenn bei dem Auflösen Wärme absorbiert wird. Der osmotische Druck P kann offenbar als Mafs der Löslichkeit, d. h. der Menge des in der Volumeneinheit des Lösungsmittels verteilten Stoffes gelten. Formel (22) zeigt, dafs ϱ und $\frac{\partial P}{\partial T}$ das gleiche Vorzeichen haben müssen. Hieraus folgt, dafs die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunehmen mufs, wenn bei dem Auflösen Wärme absorbiert wird; dagegen mufs die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnehmen, wenn bei dem Auflösen Wärme frei wird. Diesen Satz haben wir bereits S. 479 als

notwendige Folge des Prinzips von Le Chatelier und Braun angeführt. Für die Mehrzahl der Salze gilt der erste Fall; den zweiten Fall haben wir bei Kalk, schwefelsaurem Cer und anderen Salzen.

Nimmt man den Ausdruck für v aus der Formel (20) und substituiert ihn in (22), so erhält man

$$\frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{\varrho}{i A R T^2} \quad \ldots \ldots \quad (23)$$

Für nicht dissociierte Lösungen haben wir

$$\frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{\varrho}{A R T^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (24)$$

Weitere Betrachtungen werden wir in § 7 an die Formel (24) knüpfen, und zwar im Zusammenhang mit der allgemeinen Frage nach den Wärmeerscheinungen, welche die Auflösung und die Verdünnung von Lösungen begleiten.

Von grofsem Interesse ist die Frage der Löslichkeit eines festen Stoffes in der Nähe seines Schmelzpunktes oder bei noch höherer Temperatur. In einigen Fällen erweist sich der Stoff beim Schmelzpunkte als vollkommen löslich, d. h. der flüssige Stoff und das Lösungsmittel vermischen sich miteinander in allen Verhältnissen. Hierher gehört z. B. $AgNO_3$, dessen Löslichkeit in Wasser Etard in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen, welche weit höher lagen als 100°, untersuchte. Er fand für die Löslichkeit (Anzahl der Teile des Stoffes in 100 Teilen der Lösung) den Ausdruck: $81 + 0{,}1328\,t$, welcher bei 198° die Löslichkeit 100 ergiebt; es ist jedoch 198° gerade der Schmelzpunkt des salpetersauren Silbers. In anderen Fällen besitzt der flüssige Stoff seinen bestimmten Löslichkeitsgrad. Walker leitete aus (24) die bemerkenswerte Formel

$$\lambda = R T_0 (tg\,\alpha' - tg\,\alpha) \quad \ldots \ldots \quad (25)$$

ab. In derselben ist λ die latente Schmelzwärme des Stoffes, T_0 sein Schmelzpunkt. Die Bedeutung von α' und α ist folgende: sind P und P' die osmotischen Drucke der Lösungen des festen und des flüssigen Stoffes oder die denselben proportionalen Löslichkeiten, dann erweist es sich, dafs $T \lg P$ und $T \lg P'$ lineare Funktionen von T sind und folglich durch gerade Linien dargestellt werden können, wenn man die T als Abscissen wählt. Die beiden Geraden schneiden sich im Punkte T_0; α und α' sind die Winkel, welche diese Geraden mit der Abscissenachse bilden. Untersucht man die Löslichkeitsverhältnisse, so kann man mit Hülfe von (25) λ berechnen. Walker wies nach, dafs Formel (25) mit den Beobachtungen befriedigend übereinstimmt; für eine Lösung von Wasser in Äther erhält man $\lambda = 77$ (statt 80), wenn man annimmt, dafs dem Molekül Wasser im Äther die Formel H_4O_2 entspricht.

§ 6. Osmotischer Druck und Diffusion in Lösungen. Der experimentelle Teil der Fragen, welche sich auf den osmotischen Druck und auf die Diffusion beziehen, wurde ausführlich genug in Bd. I besprochen. An dieser Stelle wollen wir die Grundlagen der Theorie dieser Erscheinungen und weiter unten die Beziehungen zwischen dem osmotischen Druck und anderen Erscheinungen darlegen.

Wir wollen vor allem zeigen, auf welche Weise die Formel $Pv = RT$ für den osmotischen Druck aus der in § 4 dargelegten Planckschen Theorie abgeleitet werden kann. Stellen wir uns ein System vor, welches aus zwei flüssigen Phasen besteht; die erste Phase stellt eine verdünnte Lösung dar, welche n_1 Grammmoleküle der gelösten Substanz und n_0 Grammmoleküle des Lösungsmittels enthält; die zweite Phase besteht aus dem reinen Lösungsmittel. Beide Phasen besitzen dieselbe Temperatur und sind voneinander durch eine halbdurchlässige Scheidewand, welche nur das Lösungsmittel durchläfst, getrennt. Die Konzentrationen sind folgende:

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1} \qquad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \qquad h' = 1,$$

wobei sich die beiden ersten Konzentrationen auf die erste Phase beziehen, die dritte dagegen auf die zweite Phase. Bei konstantem p und t ist nur eine Änderung möglich: der Übergang eines Moleküls des Lösungsmittels aus der ersten Phase in die zweite; in diesem Falle ist

$$\nu_0 = -1 \qquad \nu_1 = 0 \qquad \nu' = +1.$$

Formel (15) ergiebt

$$-lg\, h_0 = \frac{1}{H}(-\varphi_0 + \varphi'),$$

oder

$$lg\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = \frac{1}{H}(\varphi' - \varphi_0) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

Bei kleinem $\frac{n_1}{n_0}$ kann man $\frac{n_1}{n_0}$ für $lg\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right)$ setzen. Die Gröfsen φ' und φ_0, welche sich auf das Lösungsmittel in beiden Phasen beziehen, sind Funktionen von p und t; da jedoch die Temperatur t in beiden Phasen die gleiche ist, so müssen die Drucke in beiden Phasen verschieden sein; wir wollen sie mit p_0 und p' bezeichnen. Näherungsweise können wir annehmen, siehe (8, a), S. 885, dafs

$$\varphi' = \varphi_0 + (p' - p_0)\frac{\partial \varphi}{\partial p} = \varphi_0 - (p' - p_0)\frac{v_0}{T}$$

ist, wo v_0 das Volumen eines Grammmoleküls des Lösungsmittels ist. Jetzt haben wir statt (26)

$$\frac{n_1}{n_0} = (p_0 - p') \frac{v_0}{HT}.$$

Die Differenz $p_0 - p'$ ist eben der osmotische Druck P, so dafs wir haben:

$$P \frac{n_0 v_0}{n_1} = HT;$$

$n_0 v_0$ unterscheidet sich sehr wenig vom Volumen der ganzen Lösung und ist daher $\frac{n_0 v_0}{n_1}$ gleich dem Volumen, welches in der Lösung von einem Grammmolekül der gelösten Substanz eingenommen wird. Bezeichnen wir dieses Volumen mit v, so erhalten wir für ein Grammmolekül der gelösten Substanz $Pv = HT$, und für die Gewichtseinheit

$$Pv = RT;$$

dieses ist aber die Formel von van't Hoff.

Wilderman (1898) hat theoretisch gezeigt, dafs auch ein dem Daltonschen (S. 768) analoges Gesetz für den osmotischen Druck einer Mischung mehrerer gelöster Körper gelten mufs.

Auf die weitere umfangreiche Litteratur über osmotischen Druck können wir hier nicht eingehen. In erster Linie wären nach van't Hoff hier die Arbeiten von Arrhenius, Nernst, Boltzmann, Duhem, Riecke, Bredig, van der Waals, Tammann, Planck, Noyes, Poynting, Grusinzeff, Lord Rayleigh, Schreber, Barmwater, Ewan u. a. zu nennen.

Eine Theorie der Diffusion gelöster Substanzen, welche sich auf die Theorie des osmotischen Druckes stützt, wurde von Nernst gegeben. Wir können hier nur einen geringen Teil dieser Theorie darlegen und lassen alles fort, was sich auf den Zusammenhang zwischen der Diffusion und der Elektrolyse bezieht (Geschwindigkeit der Ionen und dergleichen); wir kommen darauf in Bd. IV zurück. Wir wollen hier noch die alte Diffusionstheorie, welche von Fick (Bd. I) gegeben wurde, erwähnen. Nehmen wir an, die Lösung erfülle ein cylindrisches Gefäfs, in dessen Achse wir uns die Koordinate x denken; es sei s die Fläche des Querschnittes des Gefäfses; h die Konzentration in einem dieser Querschnitte, d. h. die Anzahl der in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen Grammmoleküle der Substanz; offenbar ist $h = f(x)$. Die in der Zeit τ durch den Querschnitt s hindurchgehende Menge S der gelösten Substanz ist gleich

$$S = -ks\tau \frac{dh}{dx} \quad \cdots \cdots \cdots \quad (27)$$

wo k der Koeffizient der Diffusion ist und S in Grammmolekülen ausgedrückt ist. Numerisch ist k gleich derjenigen Substanzmenge, welche

in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnittes hindurchgeht, wenn sich die Konzentration um eine Einheit pro Längeneinheit ändert. Als Zeiteinheit wählt man gewöhnlich einen Tag (24 Stunden) gleich 86400 Sekunden. Als Beispiel führen wir an, dafs nach den Untersuchungen von Scheffer für Harnstoff ($CON_2H_4 = 60$) $k = 0{,}81$ bei $7{,}5^0$ ist.

Wenden wir uns nun der Theorie von Nernst zu. Es sei K diejenige Kraft, welche auf ein Grammmolekül einer Substanz einwirken mufs, damit es sich in der Lösung mit der Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde fortbewegt. In einer Schicht eines Querschnittes, deren Dicke dx ist, befinden sich $hs\,dx$ Grammmoleküle der Substanz; diese Substanz befindet sich in Bewegung, weil auf sie von beiden Seiten nicht der gleiche osmotische Druck, sondern von der einen Seite der Druck sP, von der anderen Seite der Druck $s\left(P + \frac{dP}{dx}dx\right)$ einwirkt. Die wirksame Kraft ist gleich $-s\frac{dP}{dx}dx = -sP_0\frac{dh}{dx}dx$, wo P_0 der osmotische Druck bei der Konzentration $h = 1$ ist. Auf ein Grammmolekül wirkt die Kraft $-sP_0\frac{dh}{dx}dx : hs\,dx = -\frac{P_0}{h}\frac{dh}{dx}$ ein, unter deren Einwirkung sich die in der Schicht befindliche Substanz mit der Geschwindigkeit von $\frac{P_0}{Kh}\frac{dh}{dx}$ cm pro Sekunde fortbewegt. Eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm Länge enthält die Substanzmenge sh, folglich passieren die Schicht $-\frac{P_0}{Kh}\frac{dh}{dx}sh = -\frac{P_0 s}{K}\frac{dh}{dx}$ Grammmoleküle der Substanz pro Sekunde. In τ Tagen geht die Menge

$$S = -86400\frac{P_0 s\tau}{K}\frac{dh}{dx} \quad \ldots \ldots \quad (28)$$

hindurch. Vergleichen wir diese Formel mit (27), so erhalten wir

$$K = \frac{86400\,P_0}{k} \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

P_0 ist gleich dem Druck eines Grammmoleküls Gas, welches bei einer gegebenen Temperatur t die Einheit des Volumens erfüllt. Beziehen wir k auf 1 qcm und drücken wir K in Kilogrammen aus, so mufs P_0 dem in Kilogrammen pro Quadratcentimeter ausgedrückten, beispielsweise von 32 g Sauerstoff, welche in 1 ccm enthalten sind, ausgeübten Druck gleichkommen. Wir wissen, dafs 32 g Sauerstoff bei 0^0 und einem Druck von 1 Atmosphäre = 1,033 kg pro Quadratcentimeter, ein Volumen von 22376 ccm einnehmen. Hieraus ergiebt sich $P_0 = 22376 \,.\, 1{,}033\,(1 + \alpha t)$. Setzen wir diesen Wert in (29) ein, so erhalten wir in abgerundeten Zahlen

$$K = \frac{2 \cdot 10^9 (1 + \alpha t)}{k} \text{ kg} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Diese bemerkenswerte Formel giebt uns die Möglichkeit, die Kraft zu berechnen, unter deren Einwirkung die gelöste Substanz sich im Lösungsmittel bewegt, wenn der Diffusionskoeffizient k bekannt ist; letzterer muſs auf 1 qcm und auf einen Tag als auf die Einheiten der Fläche und der Zeit bezogen werden. Wir erwähnten bereits, daſs für Harnstoff ($CON_2H_4 = 60$) $k = 0{,}81$ bei $t = 7{,}5^0$ ist. Dieses ergiebt $K = 2500$ Millionen Kilogramm. Eine solche Kraft ist dazu erforderlich, um in einer wässerigen Lösung 60 g Harnstoff mit einer Geschwindigkeit von 1 cm pro Sekunde fortzubewegen. Die ungeheuere Gröſse dieser Kraft erklärt sich dadurch, daſs die in der Lösung enthaltene Substanz in sehr kleine Teilchen zerteilt ist, welche bei ihrer Bewegung einen sehr groſsen Widerstand finden. Es genügt daran zu erinnern, wie langsam feine Staubteilchen in der Luft niedersinken.

Eine wichtige Rolle spielt die Theorie der Diffusion in der Lehre von der elektrolytischen Dissociation und von der Bewegung der Ionen unter dem Einfluſs elektrischer Kräfte. Die hierher gehörigen Untersuchungen, die von Nernst begründet wurden, werden wir in Bd. IV besprechen.

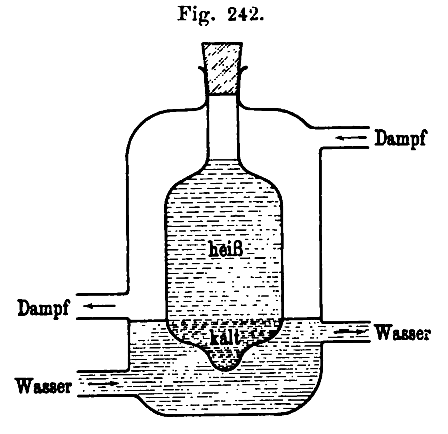
Unter den Autoren, welche wichtige Beiträge zur Theorie der Diffusion geliefert haben, nennen wir Wiedeburg, Scheffer, Boltzmann, Arrhenius, Kawalki, Öholm, Bose (Diffusion eines zweiionigen Elektrolyten bei teilweiser Dissociation desselben), Abegg und Bose, Thovert u. a.

Zu den Diffusionserscheinungen gehört das Ludwig-Soretsche Phänomen, welches zuerst von Ludwig (1856), später unabhängig von Soret (1879) entdeckt wurde und meist nach dem zweiten Entdecker bezeichnet wird. Es besteht darin, daſs in einer Lösung, deren verschiedene Teile Temperaturdifferenzen aufweisen, eine Konzentrationsverschiebung stattfindet, indem der gelöste Stoff aus den wärmeren nach den kälteren Teilen diffundiert. Van't Hoff (1887) zeigte, daſs diese Erscheinung eine Folge davon ist, daſs der osmotische Druck proportional der absoluten Temperatur wächst. Sie ist ganz analog der entsprechenden bekannten Erscheinung bei Dämpfen. In neuerer Zeit haben sich Abegg (1898) und Bancroft (1904) mit dieser Erscheinung beschäftigt. Abegg konstruierte den in Fig. 242 abgebildeten Apparat. Das innere Gefäſs enthält die Lösung; das äuſsere ist durch eine Querwand in zwei Kammern geteilt. Durch die obere Kammer strömt Dampf, durch die untere kaltes Wasser. Aus Lösungen von $NaCl$, KJ, $CuSO_4$ (in verdünnter H_2SO_4) scheiden sich in der unteren Kammer Krystalle der gelösten Substanz aus. Bancroft

zeigte, dafs bei Mischungen von Flüssigkeiten die Richtung der Diffusion von der Konzentration abhängt, so dafs bei einer bestimmten Konzentration überhaupt keine Diffusion stattfindet. Dies wurde durch Mischungen von Aceton und Wasser bestätigt.

Wir sahen (S. 742), dafs die Dampfspannung von der Krümmung der Oberfläche der Flüssigkeit abhängt; weiter unten werden wir sehen, dafs die Dampfspannung einer Lösung von der Konzentration abhängt. Kaufler (1902) hat durch Kombination dieser beiden Sätze gezeigt, dafs, wenn die Krümmung der Oberfläche an verschiedenen Stellen eine ungleiche ist, ebenfalls eine Verschiebung des osmotischen Gleichgewichts stattfinden mufs. Befindet sich also eine Lösung teils in einem gröfseren Gefäfse, teils in einer Kapillarröhre bei konkavem Meniskus, so mufs eine Diffusion des gelösten Stoffes nach der konkaven Oberfläche hin stattfinden. Kaufler zeigte, dafs diese Erscheinung eine grofse Rolle bei dem Färbeprozefs der Baumwollfaser spielen mufs. Diese stellt eine äufserst dünne Röhre ($4\,\mu$ innerer Durchmesser) dar, in welche ein grofser Überschufs des Farbstoffes hineindiffundiert.

Fig. 242.



§ 7. **Lösungs- und Verdünnungswärme.** Bei dem Auflösen eines Stoffes in einem anderen wird stets eine gewisse Wärmemenge gebunden oder frei; die freiwerdende Wärmemenge werden wir als positiv ansehen. Gehen wir auf die zu betrachtende Erscheinung näher ein, so sehen wir, dafs man nicht weniger als sechs verschiedene Wärmemengen zu unterscheiden hat, welche zum Teil zu einander in nicht schwer darzulegenden Wechselbeziehungen stehen. Die Wärmemengen, mit denen wir es zu thun haben werden, sind folgende (als Lösungsmittel wählen wir Wasser):

1. Lösungswärme Q, welche frei wird, wenn man 1 g Substanz in W g Wasser auflöst.

2. Grenzwert Q' der Lösungswärme, welche frei wird, wenn man 1 g Substanz in einer „sehr grofsen" Menge Wasser auflöst; Q' erhält man aus Q, wenn $W = \infty$ ist.

3. Sättigungswärme oder Integrallösungswärme Q_0, welche frei wird, wenn man 1 g Substanz in einer solchen Menge w_0 Wasser auflöst, dafs man eine gesättigte Lösung erhält.

4. Lösungswärme in einer Lösung dq, welche frei wird, wenn man die Gewichtsmenge $d\pi$ der Substanz in der Wassermenge w_0 auflöst, in der schon π Gramm Substanz aufgelöst sind. Es versteht sich, dafs $\pi < 1$ ist, denn bei $\pi = 1$ soll die Lösung gesättigt sein.

5. Lösungswärme in gesättigter Lösung, dq_1, welche frei wird, wenn man zu w_0 Gramm Wasser, in denen bereits fast 1 g Substanz aufgelöst ist, die Substanzmenge $d\pi$ hinzufügt, durch welche die Lösung gesättigt wird.

6. Verdünnungswärme dQ, welche frei wird, wenn man zu einer Lösung, welche 1 g Substanz in w Gramm Wasser gelöst enthält, die Wassermenge dw hinzufügt.

Die Beziehungen dieser Gröfsen zu einander sind leicht ersichtlich. Vor allem ist klar, dafs den Gröfsen dq und dQ Ausdrücke von der Form

$$\left.\begin{aligned} dq &= f(\pi)\, d\pi \\ dQ &= F(w)\, dw \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (31)$$

entsprechen müssen, denn dq hängt von der Menge π der bereits in w_0 Gramm Wasser gelösten Substanz ab, dQ dagegen von der Wassermenge w, welche bereits in einer Lösung enthalten ist, in der 1 g Substanz gelöst ist. Ferner ist es klar, dafs

$$dq_1 = f(1)\, d\pi \text{ oder } \frac{dq_1}{d\pi} = lim \left(\frac{dq}{d\pi}\right)_{\pi = 1} \quad \ldots \quad (32)$$

$$Q_0 = \int\limits_{\pi=0}^{\pi=1} dq = \int\limits_0^1 f(\pi)\, d\pi \quad \ldots\ldots\ldots \quad (33)$$

ist.

Anstatt 1 g Substanz in W Gramm Wasser aufzulösen, können wir zuerst 1 g Substanz in w_0 Gramm Wasser auflösen, und die erhaltene gesättigte Lösung durch Hinzufügung von $(W - w_0)$ Gramm Wasser verdünnen. Hieraus ergiebt sich

$$Q = Q_0 + \int\limits_{w=w}^{w=W} dQ = Q_0 + \int\limits_{w_0}^{W} F(w)\, dw \quad \ldots\ldots \quad (34)$$

$$Q' = Q_0 + \int\limits_{w_0}^{\infty} F(w)\, dw \quad \ldots\ldots\ldots \quad (35)$$

Die Formeln (33) und (34) ergeben

$$Q = \int\limits_0^1 f(\pi)\, d\pi + \int\limits_{w_0}^{W} f(w)\, dw \quad \ldots\ldots \quad (36)$$

Experimentell sind hauptsächlich die Gröfsen Q' (1 g Substanz in einer grofsen Menge Wasser) und $\frac{dq}{d\pi} = f(\pi)$ bestimmt worden.

Von grofsem Interesse ist die Gröfse $\frac{dq_1}{d\pi} = f(1)$; wir werden sehen, dafs sie theoretisch bestimmt werden kann.

Eine grofse Anzahl von Bestimmungen der Gröfse Q' wurde von J. Thomsen (bei 18⁰) ausgeführt. Wir führen als Beispiel einige der von ihm gefundenen Werte an, welche sich jedoch nicht auf 1 g, sondern auf ein Grammmolekül Substanz, welches in einer grofsen Menge Wasser gelöst ist, beziehen; die Werte von Q' sind in grofsen Kalorien ausgedrückt:

	Q'		Q'		Q'
H_3PO_4 . .	+ 2,69	$K_2Cr_2O_7$	− 16,70	$ZnSO_4$ . . .	+ 18,43
$C_2H_4O_2$ . .	− 2,26	K_2MnO_4	− 20,78	$ZnSO_4 . 7\,H_2O$	− 4,26
(Oxalsäure)		$NaCl$	− 1,18	$FeCl_3$	+ 63,36
$B_2O_3 . 3\,H_2O$	− 10,79	Na_2CO_3	+ 5,64	$FeSO_4 . 7\,H_2O$	− 4,51
NH_4Cl . .	− 3,88	$Na_2CO_3 . 10\,H_2O$.	− 16,16	$CuSO_4$	+ 15,80
KCl	− 4,44	$Na_2SO_4 . 10\,H_2O$.	− 18,78	$CuSO_4 . 5\,H_2O$	− 2,75
KOH . . .	+ 13,29	$CaCl_2$	+ 17,41	$FeCl_2$	− 20,20
KNO_3 . . .	− 8,52	$CaCl_2 . 6\,H_2O$ . .	− 4,34	$SnCl_4$	+ 29,92
K_2CO_3 . . .	+ 6,49	$KAl(SO_4)_2 . 12\,H_2O$	− 10,21	$AgNO_3$ . . .	− 5,44
K_2SO_4 . . .	− 6,38				

Weitere Bestimmungen, welche zum Teil die Gröfse Q', zum Teil die Gröfse Q (eine nicht sehr grofse Menge Wasser) zum Gegenstande hatten, führten Luginin, Chruschtschew, Berthelot, Berthelot und Joungfleisch, Favre und Valson, Sabatier, Morges, Joannis, Calderon, van't Hoff, Ewan, Petersen, Rivals, E. Stakelberg, Colson, Happart, Juettner u. a. aus. Einige dieser Bestimmungen sind von grofser Bedeutung für die Thermochemie (Kapitel V, S. 285), z. B. diejenigen Bestimmungen, welche sich auf das Auflösen von Säuren, Basen, wasserhaltigen und wasserfreien Salzen u. s. w. beziehen. Aus einigen der von uns angeführten Beispiele erhellt der Einflufs des Krystallisationswassers auf die das Auflösen begleitenden Wärmeeffekte. Person, Winkelmann, Staub, Scholz, Vilari-Thevenet erforschten die Abhängigkeit der Gröfse Q von W, d. h. von derjenigen Wassermenge, in welcher 1 g Substanz gelöst ist. Aus den Resultaten dieser Untersuchungen ergeben sich keinerlei einfache Wechselbeziehungen und führen wir sie daher nicht an. Staub und Scholz verwandten zu ihren Messungen ($NaCl$ und KNO_3) das Eiskalorimeter von Bunsen (S. 187). Eine umfangreiche Arbeit wurde von E. Stakelberg im Jahre 1898 veröffentlicht. Er bestimmte die Lösungswärme q, welche dem Falle entspricht, dafs 1 Molekül Substanz in einer grofsen Menge Wasser gelöst wird, welches bereits n Moleküle derselben Substanz auf 100 Moleküle Wasser

enthält, und fand, dafs die Gröfse q mit wachsendem n **abnimmt** und durch eine lineare oder quadratische Funktion von n **dargestellt** werden kann. So ist z. B. für

Kaliumchlorat	$q = 10\,500 - 1625\,n$
Kaliumbromat	$q = 10\,200 - 1400\,n$
Kaliumjodat	$q = 7\,000 - 1900\,n$
Kaliumperchlorat	$q = 12\,860 - 9200\,n$
Baryumnitrat	$q = 10\,638 - 8108\,n + 6080\,n^2$
Chlorammonium	$q = 3\,930 - 33\,n - 0{,}6\,n^2$
Kaliumnitrat (15°)	$q = 9\,100 - 1337{,}5\,n + 143{,}8\,n^2$
„ (0°)	$q = 9\,550 - 1500\,n$.

Galizkij (1899) untersuchte, welchen Einflufs auf die Lösungswärme von KNO_3 und K_2CO_3 in Wasser eine Beimengung von Spiritus ausübt; die beiden Salze unterscheiden sich dadurch, dafs KNO_3 sich mit Wärmeabsorption, K_2CO_3 dagegen mit Wärmeentwickelung in Wasser löst. Es zeigte sich, dafs bei Hinzufügung von Spiritus zum Wasser in beiden Fällen die Temperatur der Lösung sinkt, d. h., dafs bei der Auflösung von KNO_3 in der Mischung von Wasser und Spiritus eine gröfsere Abkühlung, bei der Auflösung von K_2CO_3 eine geringere Erwärmung stattfindet als bei der Auflösung dieser Salze in reinem Wasser. In beiden Fällen existiert, in Abhängigkeit von der Spiritusmenge, ein scharfes Maximum dieser Wirkung und zwar für KNO_3 bei einem Gehalt von 20 bis 30 Teilen und für K_2CO_3 bei 50 Teilen Spiritus auf 100 Teile Wasser.

Auf der Absorption von Wärme bei dem Auflösen und Schmelzen beruhen die Kältemischungen. Vermischt man drei Teile Schnee oder gestofsenen Eises mit einem Teil NaCl bei 0°, so sinkt die Temperatur bis auf — 21°; zwei Teile $CaCl_2$ und ein Teil Schnee ergeben eine Temperatur von — 42°. Es sind diese Temperaturen nichts anderes als die Kryohydrattemperaturen der entsprechenden wässerigen Lösungen. Die Frage der Kältemischungen haben Rüdorff, Hannmann, Moritz (Alkohol und Schnee), Pfaundler (Schwefelsäure und Schnee), Tollinger (NH_4NO_3 und Wasser oder Schnee), Hammerl ($CaCl_2 . 6\,H_2O$ und Wasser oder Schnee) untersucht. Eine sehr vielseitige Abhandlung hat Zwerger geliefert; in derselben ist auch die Litteratur (bis 1881) angegeben.

Wenden wir uns nun den theoretischen Untersuchungen zu, welche sich auf die Lösungswärme beziehen und zwar vor allem den Arbeiten von Kirchhoff (1858), welcher Formeln für die Sättigungswärme (Q_0) und die Verdünnungswärme (dQ) und folglich auch für die Lösungswärme (Q), (siehe 34) entwickelte.

I. Formel von Kirchhoff für die Sättigungswärme Q_0, welche frei wird bei der Herstellung einer gesättigten Lösung

eines Gramms Substanz in w_0 Gramm Wasser. Es seien p_1 die Spannung und σ_1 das specifische Volumen des Dampfes über der gesättigten Lösung bei einer gegebenen Temperatur t (siehe § 8); mit steigender Temperatur ändert sich p_1, wobei sich gleichzeitig die Konzentration h der Lösung ändert. Es seien ferner p die Spannung und σ das specifische Volumen des Dampfes über reinem Wasser bei t^0, s und s_1 die specifischen Volumina reinen Wassers und der Lösung. Um Q_0 zu bestimmen, denken wir uns einen isothermischen Kreisprozefs, welchem wir die in der Lösung enthaltenen w_0 Gewichtsteile Wasser unterziehen. Die Summe der Wärmemengen, welche von dieser Wassermenge aufgenommen wurde, mufs der von ihr geleisteten Arbeit gleich sein. Der Gesamtprozefs besteht aus vier Teilen:

1. Vergröfsern wir das Volumen über der Lösung bis zu $w_0 \sigma_1$, so zwingen wir alles Wasser in den dampfförmigen Zustand überzugehen. Auf Grundlage von (25, c), S. 666, haben wir:

$$\text{erhaltene Wärme: } A\,T(\sigma_1 - s_1)\frac{\partial p_1}{\partial t} w_0; \quad \text{geleistete Arbeit: } p_1(\sigma_1 - s_1)\,w_0.$$

2. Trennen wir den Dampf von der festen Substanz und komprimieren wir ihn bis zur Erreichung der Spannung p; die Kompressionsarbeit bezeichnen wir mit r:

$$\text{erhaltene Wärme: } -A\,r; \quad \text{geleistete Arbeit: } -r.$$

3. Verwandeln wir den Dampf in Wasser durch Kompression:

$$\text{erhaltene Wärme: } -A\,T(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} w_0; \quad \text{geleistete Arbeit: } -p(\sigma - s)\,w_0.$$

4. Lösen wir die Substanz im erhaltenen Wasser:

$$\text{erhaltene Wärme: } -Q_0; \quad \text{geleistete Arbeit: Null.}$$

Die geleistete Arbeit vernachlässigen wir in diesem Falle.

Die Summe der erhaltenen Wärmemengen mufs gleich sein der Summe der geleisteten und mit A multiplizierten Arbeitsmengen. Vernachlässigen wir überall die Gröfsen s und s_1, so erhalten wir

$$A\,T w_0\left(\sigma_1 \frac{\partial p_1}{\partial t} - \sigma \frac{\partial p}{\partial t}\right) - A r - Q_0 = A w_0 (p_1 \sigma_1 - p\sigma) - A r;$$

hieraus folgt

$$Q_0 = A w_0 (p\sigma - p_1 \sigma_1) + A T w_0 \left(\sigma_1 \frac{\partial p_1}{\partial t} - \sigma \frac{\partial p}{\partial t}\right) \cdot \quad (37)$$

Ist die Temperatur T nicht hoch und die Spannkraft des Wasserdampfes nicht grofs, so kann man annehmen, der Dampf folge den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, d. h. es sei $p\sigma = p_1\sigma_1 = R\,T$. Dann verschwindet das erste Glied; ersetzen wir im zweiten Gliede σ_1 und σ durch die entsprechenden Ausdrücke, so erhalten wir

$$Q_0 = A R T^2 w_0 \left(\frac{1}{p_1}\frac{\partial p_1}{\partial t} - \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial t}\right),$$

oder

$$Q_0 = A R T^2 \frac{\partial \lg \frac{p_1}{p}}{\partial t} w_0 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (38)$$

Dies ist die **Kirchhoffsche Formel für die Sättigungswärme**, welche bei der Herstellung einer gesättigten Lösung von 1 g Substanz in w_0 Gramm Wasser frei wird.

II. **Formel von Kirchhoff für die Verdünnungswärme** dQ, welche frei wird, wenn man dw Gramm Wasser zu einer Lösung von 1 g Substanz in w Gramm Wasser hinzufügt. Es seien p' und σ' die Spannung und das specifische Volumen des Dampfes über der Lösung von 1 g Substanz in w Gramm Wasser. Dieselben sind Funktionen von t, wobei, wenn t sich ändert, **die Konzentration h sich nicht ändert**, s' und s sind die specifischen Volumina der Lösung und reinen Wassers. Wir vollziehen nun wiederum einen **isothermischen** Kreisprozeſs, welcher aus vier Teilen besteht:

1. Wir lassen das Volumen des Dampfes um $\sigma' dw$ zunehmen infolgedessen verdampft die Wassermenge dw:

erhalt. Wärme: $A T(\sigma' - s')\left(\frac{\partial p'}{\partial t}\right)_h dw$; geleist. Arbeit: $p'(\sigma' - s')dw$.

2. Wir sondern den soeben gebildeten Dampf ab und komprimieren ihn bis zur Erreichung der Spannung p; es sei hierbei dr die Kompressionsarbeit:

erhalt. Wärme: $-A dr$; geleist. Arbeit: $-dr$.

3. Wir verwandeln den Dampf in Wasser:

erhalt. Wärme: $-A T(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t} dw$; geleist. Arbeit: $p(\sigma - s)dw$.

4. Wir gieſsen dieses Wasser zur Lösung:

erhalt. Wärme: $-dQ$; geleist. Arbeit: Null.

Summieren wir alles und vernachlässigen wir die Gröſsen s und s', so haben wir

$$A T dw\left[\sigma'\left(\frac{\partial p'}{\partial t}\right)_h - \sigma\frac{\partial p}{\partial t}\right] - A dr - dQ = A(p'\sigma' - p\sigma)dw - A dr$$

$$dQ = A(p\sigma - p'\sigma')dw + A T\left[\sigma'\left(\frac{\partial p'}{\partial t}\right)_h - \sigma\frac{\partial p}{\partial t}\right]dw \quad . \quad (39)$$

Aus dieser genaueren Formel erhält man die Näherungsformel, wenn man wieder $p\sigma = p'\sigma' = RT$ setzt; substituieren wir im zweiten Gliede für σ' und σ die entsprechenden Ausdrücke, so erhalten wir

$$dQ = ART^2 \left(\frac{\partial \, lg \frac{p_1}{p}}{\partial t} \right)_h dw \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

Dies ist die Kirchhoffsche Formel für die Verdünnungswärme, welche frei wird, wenn man dw Gramm Wasser zu einer Lösung hinzufügt, welche 1 g Substanz in w Gramm Wasser gelöst enthält. Die Formeln (40) und (38) sind einander sehr ähnlich, doch besteht zwischen ihnen ein grofser Unterschied: in (38) ist p_1 nur von t abhängig, denn h, d. h. die Konzentration der gesättigten Lösung, ist selbst von t abhängig; wenn wir differenzieren, so dürfen wir nicht vergessen, dafs sich zugleich mit t auch h ändert. In (40) dagegen ist p' von t und w, oder von t und der Konzentration h, welche voneinander unabhängig sind, abhängig und das Differential nach t bezieht sich auf den Fall $h = Const$, was von uns in der üblichen Weise angedeutet wurde.

Jüttner (1901) hat die Kirchhoffsche Formel (40) an einer Reihe von Lösungen geprüft und gezeigt, dafs für wässerige Lösungen von KCl und KNO_3 die Richtigkeit der Formel auch in quantitativer Beziehung sich bestätigt; für eine gröfsere Anzahl anderer Stoffe und Lösungsmittel ergab sich wenigstens eine qualitative Übereinstimmung.

III. Formel von Kirchhoff für die Lösungswärme Q, welche bei dem Auflösen von 1 g Substanz in W Gramm Wasser frei wird. Die Formeln (34), (38) und (40) ergeben

$$Q = ART^2 \left[\frac{\partial \, lg \frac{p_1}{p}}{\partial t} w_0 + \int_{w_0}^{W} \left(\frac{\partial \, lg \frac{p_1}{p}}{\partial t} \right)_h dw \right] \quad . \quad . \quad . \quad (41)$$

Aus dieser allgemeinen Formel von Kirchhoff ergiebt sich die Grenzlösungswärme Q', wenn man $W = \infty$ setzt.

Am sorgfältigsten hat Scholz die experimentellen Ergebnisse mit der Formel (41) verglichen; die Übereinstimmung erwies sich im allgemeinen als befriedigend.

Weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen über Lösungs- und Verdünnungswärme rühren von Berthelot (1902), Colson (1903), Happert (1902) u. a. her. Colson untersuchte die Abhängigkeit der Auflösungswärme von der Temperatur und zeigte, dafs dieselbe bei einer bestimmten Temperatur unverändert bleibt, wenn die Menge der gelösten Substanz geändert wird. Bei dieser Temperatur mufs offenbar die Verdünnungswärme gleich Null sein.

Schiller (1899) hat gegen die Kirchhoffsche Theorie, besonders gegen die Ableitung der Formel für die Verdünnungswärme, eine sehr

wichtige Einwendung erhoben und gezeigt, auf welchem Wege eine genauere Formel abzuleiten ist.

IV. Formel von van't Hoff für die Lösungswärme dq_1 in gesättigter Lösung. Als wir in § 5 die Frage der Löslichkeit d. h. der gesättigten Lösungen betrachteten und auf dieselben die Theorie von van't Hoff (Analogie zwischen gelösten Stoffen und Gasen) anwandten, entwickelten wir die Formel (23), S. 892, welcher wir die Form

$$\varrho = i A R T^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (42)$$

geben wollen. In derselben bezeichneten wir ϱ als negative Lösungswärme (d. h. ϱ ist die absorbierte Wärme); i ist der Koeffizient, welcher in der Grundformel $pv = iRT$ vorkommt und von dem Dissociationsgrade des gelösten Stoffes (Elektrolyten) abhängt: P ist der osmotische Druck bei der Sättigung. Man versteht leicht, welche von den auf S. 897 und 898 aufgezählten Gröfsen der Gröfse ϱ in (42) entspricht. Als wir die Formel (42) entwickelten, setzten wir voraus, dafs die Auflösung der Substanz unter dem osmotischen Drucke P erfolgt, denn wir gingen von der Formel (21) für Dampf aus. Hieraus erhellt, dafs ϱ nichts anderes ist als die Lösungswärme in gesättigter Lösung, bezogen auf die Gewichtseinheit der gelösten Substanz und mit umgekehrtem Vorzeichen genommen, d. h.:

$$\varrho = -dq_1 : d\pi = -f(1),$$

siehe (31) und (32). Auf diese Weise erhalten wir

$$dq_1 = -i A R T^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} d\pi \quad \ldots \ldots \quad (43)$$

Für eine nicht dissociierte Substanz ist ($i = 1$):

$$dq_1 = -A R T^2 \frac{\partial \lg P}{\partial T} d\pi \quad \ldots \ldots \quad (44)$$

Zeigen wir nun, wie die Formel (44) aus der Theorie von Planck, welche in § 4 dargelegt wurde, entwickelt werden kann. Wir bemerken hierbei, dafs die Formel (42) nicht auf leicht lösliche Stoffe anwendbar ist, da wir bei ihrer Ableitung von der Formel (20) ausgingen, welche nur für verdünnte Lösungen gültig ist. Stellen wir uns eine gesättigte, jedoch „verdünnte" Lösung irgend eines Stoffes in Wasser und im selben Wasser den ungelösten Überschufs dieses Stoffes vor. Das System besteht aus zwei Phasen, welche beide verdünnte Lösungen im Sinne Plancks sind. Haben wir n_0 Grammmoleküle Wasser, n_1 Grammmoleküle der gelösten Substanz und n' Grammmoleküle der überschüssigen Substanz, so sind die Konzentrationen:

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}, \quad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}, \quad h' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Eine theoretisch mögliche Änderung (bei $p = Const$ und $t = Const$) ist der Übergang eines Moleküls aus der festen Phase in die flüssige. In diesem Falle ist

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = 1 \qquad \nu_2 = -1.$$

Die Formel (15), S. 888, ergiebt

$$lg\,h_1 = lg\,K(p,t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

Diese Formel beweist, dafs die **Konzentration** h_1 **eine Funktion der Temperatur und des Druckes ist.** Formel (17), S. 888, ergiebt

$$\frac{\partial\, lg\,h_1}{\partial T} = \frac{q}{HT^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (45,a)$$

wo H die auf ein Grammmolekül Gas bezogene Konstante der Formel $pv = HT$, q dagegen die in mechanischen Einheiten ausgedrückte Wärmemenge ist, welche vom System **absorbiert** wird, wenn die zu betrachtende Änderung, d. h. der Übergang eines Grammmoleküls aus der festen Phase in die flüssige erfolgt. In (45, a) können wir offenbar die Gröfse h_1 durch eine beliebige, ihr proportionale Gröfse ersetzen, wie z. B. durch die prozentische Konzentration h oder den osmotischen Druck P, oder die Gewichtsmenge π der in einer beliebigen Menge Wasser gelösten Substanz. Rechts müssen wir R statt H setzen, wenn q auf ein Grammmolekül der Substanz bezogen ist. Ist q in Kalorien ausgedrückt, so mufs man die rechte Seite aufserdem noch durch A dividieren. Es ist klar, dafs in diesem Falle q, die bei dem Übergang von 1 g Substanz in eine bereits gesättigte Lösung absorbierte Wärmemenge, nichts anderes ist als $-dq_1 : d\pi$. Somit ergiebt (45, a)

$$\frac{\partial\, lg\,h_1}{\partial T} = \frac{\partial\, lg\,h}{\partial T} = \frac{\partial\, lg\,P}{\partial T} = \frac{\partial\, lg\,\pi}{\partial T} = -\frac{1}{ART^2}\frac{dq_1}{\partial \pi};$$

hieraus folgt

$$dq_1 = -ART^2 \frac{\partial\, lg\,P}{dT}\,d\pi = -ART^2 \frac{\partial\, lg\,\pi}{dT}\,d\pi \quad \cdot \quad (46)$$

dies ist die Formel (44). **Für ein Gramm erhalten wir folgende Lösungswärme** ϱ **in gesättigter Lösung:**

$$\varrho = \frac{dq_1}{d\pi} = -ART^2 \frac{\partial\, lg\,P}{\partial T} = -ART^2 \frac{\partial\, lg\,\pi}{\partial T} \quad \cdot \quad (47)$$

Van't Hoff benutzte diese Formel zur Berechnung der Gröfsen ϱ, wobei er folgendermafsen verfuhr. Angenommen, es würden bei den Temperaturen t_1 und t_2 die Gewichtseinheiten π_1 und π_2 einer Substanz in einer gewissen Menge Wasser gelöst, dann kann man der Formel (47) folgende Form geben:

$$\varrho = - A R T_1 T_2 \frac{lg\, \pi_2 - lg\, \pi_1}{T_2 - T_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48)$$

Wenn wir statt der Gewichtsmengen π die ihnen proportionalen Konzentrationen h einführen und beachten, dafs nahezu $A R = 2$ ist, wenn wir als Gewichtseinheit das Grammmolekül annehmen, so kann (48) in der Form

$$lg \frac{h_2}{h_1} = \frac{\varrho}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48, a)$$

geschrieben werden. Für kleine Temperaturintervalle kann man $T_1 T_2$ als konstant ansehen; in diesem Falle giebt (48, a) einen Ausdruck von der Form

$$h_2 = h_1 e^{a(t_2 - t_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48, b)$$

wo a eine von der Temperatur unabhängige Gröfse ist. Die Konzentration einer gesättigten Lösung wächst also angenähert nach einer Exponentialfunktion, worauf zuerst Nordenskjöld hingewiesen hat (s. Bd. I).

Van't Hoff (1885) hat die Formel (48, a) an Lösungen von Nichtelektrolyten, wie Bernsteinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, Phenol, in Wasser bestätigt; ebenso Schröder (1893) an verschiedenen Lösungen, z. B. von Naphtalin in C_6H_5Cl und CCl_4. Für alkoholische Lösungen bestätigt sich die Formel nicht. Auch Campetti (1901) hat die Formel (48, a) abgeleitet und an Lösungen von Harnstoff und Mannit in Wasser geprüft.

Für Lösungen von Elektrolyten nimmt der van't Hoffsche Ausdruck die Form

$$\frac{d\, lg\, h}{d T} = - \frac{\varrho}{2 i T^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48, c)$$

an. Nun hat aber van Laar (1894) die andere Formel

$$\frac{d\, lg\, h}{d T} = - \frac{\varrho}{2 T^2} \cdot \frac{2 - \alpha}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (48, d)$$

abgeleitet, wo α der „Dissociationsgrad" ist, so dafs $1 + \alpha = i$ ist. In Bezug auf die beiden Formeln (48, c) und (48, d) entspann sich eine ziemlich umfangreiche Polemik, besonders zwischen Noyes und van Laar. Goldschmidt fand aus Versuchen von Gertrud van Maarseveen, dafs die van Laarsche Formel für Lösungen von Nitrobenzoesäure richtige Werte ergiebt, während für drei untersuchte Silbersalze beide Formeln sich als unrichtig erweisen. Noyes suchte nachzuweisen, dafs die beiden Formeln einander gar nicht widersprechen, indem die von van't Hoff und von van Laar eingeführten Lösungswärmen ϱ eine total verschiedene physikalische Bedeutung besitzen. Das ϱ in (48, c) entspricht der Auflösung von einer Grammmolekel in soviel reiner Flüssigkeit, dafs gerade eine gesättigte Lösung

entsteht, während ϱ in (48, d) dem Falle entspricht, dafs eine Grammmolekel in einer sehr grofsen Menge fast gesättigter Lösung gelöst wird.

Eine interessante Beziehung zwischen Lösungswärme und Löslichkeit als Funktion von Druck und Temperatur hat Braun abgeleitet.

Bei der Entwickelung der Formel (45) setzten wir voraus, dafs der gelöste Körper, welcher sich im Überschufs befindet, eine feste Phase darstellt. Dieselbe Entwickelung ist offenbar auch in demjenigen Falle anwendbar, wo man es mit einer gesättigten Lösung von Gas zu thun hat, dessen Überschufs die zweite, gasförmige Phase darstellt. Für die Konzentration h_1 haben wir wieder die Formel

$$lg\, h_1 = lg\, K(p, t) \quad \ldots \ldots \quad (49)$$

Die Formeln (13) und (14), S. 887, ergeben

$$\frac{\partial\, lg\, h_1}{\partial T} = \frac{q}{H T^2} \quad \ldots \ldots \quad (50, a)$$

$$\frac{\partial\, lg\, h_1}{\partial p} = -\frac{s}{H T} \quad \ldots \ldots \quad (50, b)$$

Hier ist q wiederum diejenige Wärmemenge, welche bei dem Auflösen eines Grammmoleküls Gas in einer gesättigten Lösung absorbiert wird; s ist die Änderung des Volumens, welche bei diesem Auflösen erfolgt. Für den Fall des Auflösens von Gas in einer Flüssigkeit können wir annehmen, dafs $-s$ dem Volumen eines Grammmoleküls Gas gleich ist. Nehmen wir an, das Gas folge den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, so haben wir die Gleichung $ps = HT$. Dann ergiebt (50, b) $\partial\, lg\, h_1 = \frac{\partial p}{p} = \partial\, lg\, p$; hieraus folgt

$$lg\, h_1 = lg\, p + Const,$$

oder

$$h_1 = Cp \quad \ldots \ldots \quad (51)$$

Die Löslichkeit des Gases ist proportional dem Drucke. Es ist dieses das Gesetz von Henry (Bd. I), welches auf diese Weise auch auf thermodynamischem Wege entwickelt werden kann. Die Gröfse C, welche als Mafs für die Löslichkeit des Gases dienen kann, hängt von der Temperatur ab. Die Formeln (50, a) und (51) ergeben

$$q = \frac{H T^2}{C} \frac{\partial C}{\partial T} \quad \ldots \ldots \quad (52)$$

Die Löslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur ab, so dafs man $C = C_0(1 - \beta t)$ setzen kann; hieraus folgt, dafs q negativ ist und dafs folglich bei dem Auflösen eines Grammmoleküls Gas Wärme frei wird.

Bei dem Auflösen eines Gramms Gas wird eine Wärmemenge frei, welche man in Kalorien gleich

$$\varrho = -\frac{A R T^2}{C} \frac{\partial C}{\partial T} = A R T^2 \frac{\beta}{1 - \beta t} \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

setzen kann.

Diese Formel weist auf den Zusammenhang hin, welcher zwischen der bei dem Auflösen des Gases freiwerdenden Wärme und dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit desselben Gases besteht; ist β bekannt, so kann man ϱ berechnen. Weitere theoretische Studien über die Lösungswärme der Gase sind von Schiller (1899) veröffentlicht worden.

Mit der Frage der Wärmeerscheinungen, welche bei der Mischung von Flüssigkeiten auftreten, befafsten sich Dupré, Bussy und Buignet, Guthrie und besonders Linebarger (1896). Solche Fälle, in denen bei dem Vermischen energische chemische Reaktionen erfolgen, wie z. B. bei dem Vermischen von Wasser mit H_2SO_4, HNO_3, HCl u. s. w., werden wir hier nicht betrachten.

§ 8. Dissociation und Gleichgewicht bei Wechselzersetzung in Lösungen. Die in § 4 dargelegte Theorie von Planck giebt uns die Möglichkeit, die Frage der Bedingungen des Gleichgewichts einer Lösung, in welcher Dissociation oder die kompliziertere Erscheinung der Wechselzersetzung erfolgt, zu klären. Wir beschränken uns auf die Betrachtung einiger Fälle.

I. Eine Substanz (AB), welche zum Teil in die Bestandteile A und B zerfällt. Diese Substanz kann auch das Lösungsmittel selbst sein, in welchem seine Bestandteile gelöst bleiben. Nehmen wir an, es befinden sich in der Lösung n_1, n_2 und n_3 Grammmoleküle der Substanzen (AB), A und B; die Konzentrationen sind:

$$h_1 = \frac{n_1}{n},\ h_2 = \frac{n_2}{n},\ h_3 = \frac{n_3}{n},$$

hier ist $n = n_0 + n_1 + n_2 + n_3$, wobei n_0 die Anzahl der Grammmoleküle des Lösungsmittels ist. Offenbar ist $n_2 = n_3$ und $h_2 = h_3$. Als mögliche Änderung erscheint der Zerfall eines Grammmoleküls Substanz (AB) in die Bestandteile A und B. Dann ist $\nu_0 = 0$, $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$. Aus der Formel (12), S. 886, ergiebt sich, da $h_2 = h_3$ ist:

$$\frac{h_2^2}{h_1} = K(p, T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (54, a)$$

Da K nicht gleich Null ist, so kann auch h_2 nicht gleich Null sein, und bedeutet dieses, dafs, wenn eine Dissociation möglich ist, dieselbe bei allen Temperaturen stattfinden mufs. Hierin besteht die thermodynamische Bestätigung der Theorie von Arrhenius.

Ist die Dissociation sehr gering, so kann man $h_1 = 1$ setzen; dann ergeben (54, a) und (13), S. 887:

$$2\frac{\partial\, lg\, h_2}{\partial\, T} = \frac{q}{H T^2} \quad \ldots \ldots \quad (54, b)$$

wo q die Dissociationswärme eines Grammmoleküls Substanz ist.

Für die Dissociation des Wassers $(H_2O) = H + HO$ haben wir nach Thomsen:

$$q = \frac{4\,045\,000}{T} \text{ kleine Kalorien.}$$

Drückt man q in Erg (durch Multiplikation mit $41{,}9 \, . \, 10^6$) und H in C.G.S.-Einheiten ($H = 82{,}6 \, . \, 10^6$) aus, so ergiebt sich

$$lg\, h_2 = -\frac{513\,000}{T^2} + Const$$

oder

$$h_2 = Ce^{-\frac{513\,000}{T^2}} \quad \ldots \ldots \quad (54, c)$$

Kohlrausch und Heydweiller finden $h_2 = 14{,}3 \, . \, 10^{-10}$ bei 18° ($T = 291$). Hieraus ergiebt sich $C = 6{,}1 \, . \, 10^{-7}$; die Dissociation des Wassers nimmt zu bis zu dem Grenzwerte $h_1 = 6{,}1 \, . \, 10^{-7}$, wenn T unbegrenzt zunimmt.

Weitere Anwendungen der Thermodynamik auf die Theorie der Dissociation hat Planck (1902) gegeben. Eingehender werden wir Erscheinungen der Dissociation erst in Bd. IV (Leitfähigkeit von Lösungen) betrachten können.

II. Gleichgewicht bei Wechselzersetzung. Nehmen wir an, es befänden sich zwei Substanzen (AB) und (DC), z. B. KCl und NaBr oder $BaSO_4$ und K_2CO_3 in der Lösung, wobei die Substanzen (AD) und (BC), z. B. KBr und NaCl, oder $BaCO_3$ und K_2SO_4 entstehen können. Es handelt sich darum, die Bedingungen des Gleichgewichts ausfindig zu machen, welchen die Konzentrationen h_1, h_2, h_3 und h_4 der Substanzen (AB), (CD), (AD) und (BC) genügen müssen. Eine mögliche Änderung ist der Zerfall eines Grammmoleküls der Substanzen (AB) und (CD) und das Entstehen eines Grammmoleküls der Substanzen (AD) und (BC). Es ist klar, dafs $\nu_1 = -1$, $\nu_2 = -1$, $\nu_3 = +1$ und $\nu_4 = +1$ ist. Die Formel (12), S. 886, ergiebt

$$\frac{h_3\, h_4}{h_1\, h_2} = K(p, t),$$

oder, bei gegebenem p und T

$$\frac{h_3\, h_4}{h_1\, h_2} = Const \quad \ldots \ldots \quad (54, d)$$

Dieses ist die berühmte Formel von Guldberg und Waage.

§ 9. Dampfspannung und Siedepunkt von Lösungen nicht flüchtiger Körper. Bei dem Studium der Eigenschaften, welche die Dämpfe einer Lösung besitzen, haben wir zwei Fälle zu unterscheiden. Erster Fall: Wenn man die Dampfspannung der gelösten Substanz vernachlässigen kann, d. h. wenn die gasförmige Phase nur aus Dämpfen des Lösungsmittels besteht; hierher gehören im allgemeinen die Lösungen fester Körper, wenig flüchtiger Säuren (z. B. $H_2SO_4 + nH_2O$) u. s. w. Zweiter Fall: Wenn die flüssige und die gasförmige Phase beide Stoffe enthalten, d. h. wenn sich über der Lösung ein Gemisch der Dämpfe des Lösungsmittels und der gelösten Substanz befindet; hierher gehören die Lösungen und Gemische von Flüssigkeiten.

In diesem Paragraphen wollen wir den ersten Fall betrachten, wenn sich über der Lösung nur die Dämpfe des Lösungsmittels befinden.

Die Dampfspannung p_1 einer Lösung ist geringer als die Dampfspannung p des reinen Lösungsmittels. Die „Erniedrigung“ $p - p'$ der Dampfspannung steht im engsten Zusammenhange mit der Erhöhung $t' - t$ des Siedepunktes der Lösung. Bei dem normalen Siedepunkte t des reinen Lösungsmittels beträgt die Dampfspannung der Lösung weniger als eine Atmosphäre und beginnt daher die Lösung erst bei einer höher liegenden Temperatur t' zu sieden. Diese Thatsache ist schon seit langer Zeit bekannt und haben sich schon Faraday (1820), Griffiths (1824) und Legrand (1835) mit ihr befafst.

Die Dampfspannung der Lösungen ist zuerst von Gay-Lussac, Princep und besonders von Babo (1847) untersucht worden. Letzterer leitete aus seinen Beobachtungen, welche er nach der Daltonschen Methode (S. 712) ausführte, ein Gesetz ab, welches man durch die Formel

$$\frac{p - p_1}{p} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55)$$

ausdrücken kann; diese bezieht sich auf eine beliebige gegebene Lösung und bildet den Ausdruck für das sogenannte Babosche Gesetz: die relative Erniedrigung der Dampfspannung einer gegebenen Lösung ist von der Temperatur unabhängig. Aus (55) ergiebt sich offenbar, dafs auch das Verhältnis

$$\frac{p_1}{p} = Const \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (55,a)$$

d. h. von t unabhängig ist. Die Formel (40), S. 903, giebt in diesem Falle $dQ = 0$. Es beweist dieses, dafs das Babosche Gesetz nur für solche verdünnte Lösungen richtig sein kann, in denen eine weitere Vedünnung keinerlei Wärmeeffekte hervorruft. Von den vielen

Arbeiten, die sich mit diesem Gesetze befafsten, erwähnen wir nur die theoretischen Studien von Schiller (1899).

In den Jahren 1858 bis 1860 erschienen die Untersuchungen Wüllners, welche nach einer Methode ausgeführt worden waren, welche der Methode von Magnus (S. 717) sehr nahe kommt und die Möglichkeit gewährte, die Differenz $p - p'$ bei verschiedenen Temperaturen direkt zu messen. Sein Apparat bestand aus sechs vertikalen, geschlossenen, oben breiten Röhren, welche in zwei parallelen Reihen zu je drei Röhren in einem grofsen Kasten aufgestellt waren; letzterer war mit Glaswänden versehen und mit Wasser, dessen Temperatur beliebig geändert werden konnte, gefüllt. Die unteren Enden der Röhren waren durch Röhrchen sowohl untereinander, als auch mit einem grofsen birnenförmigen Reservoir, welches sich in demselben Kasten befand, verbunden. Die Röhren waren mit Quecksilber gefüllt, über dem sich bestimmte Mengen der zu untersuchenden Lösungen befanden; in einer Röhre befand sich Wasser. Durch Auspumpen der Luft aus dem Reservoir konnte man das Quecksilber in allen Röhren zum Sinken bringen, wobei sich über dem Quecksilber Dämpfe der zu untersuchenden Flüssigkeiten bildeten. Aus der Differenz der Höhen der Quecksilbersäulen in den verschiedenen Röhren ergaben sich die gesuchten Differenzen der Dampfspannungen.

Wüllner zog aus seinen Beobachtungen den Schlufs, dafs die Erniedrigung $p - p'$ der Gewichtsmenge m der gelösten Substanz proportional ist, und dafs für einige Lösungen die relative Erniedrigung $(p - p') : p$ von t unabhängig ist (Babosches Gesetz), für andere dagegen sich mit der Temperatur oder, was dasselbe ist, mit dem Druck p ändert. Seine Resultate hat Wüllner durch die Formel

$$p - p' = m(ap + bp^2) \quad \ldots\ldots \quad (56)$$

ausgedrückt, in welcher a und b Konstanten sind, die von der Natur der gelösten Substanz abhängen (als Lösungsmittel diente Wasser). Ostwald wies zuerst darauf hin (1884), dafs, wenn man die Differenzen $p - p'$ für die Lösungen verschiedener Stoffe, welche die gleiche Anzahl von Grammmolekülen enthalten (m ist dem Molekulargewicht proportional) miteinander vergleicht, die „molekularen Erniedrigungen" für die verschiedenen gelösten Substanzen gemäfs den Wüllnerschen Zahlen sich als angenähert gleiche erweisen.

Ein ähnliches Resultat erhielt Tammann (1885) aus seinen zahlreichen Versuchen. Er fand, dafs für manche Stoffe die relative Dampfdruckerniedrigung $(p - p') : p$ bei allen Konzentrationen mit wachsender Temperatur (also auch Drucken p und p') gröfser wird (z. B. bei Lösungen von KNO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, KCl, KBr, KJ, $KClO_3$ u. a.); bei anderen Stoffen wird sie mit wachsender Temperatur kleiner (z. B. Na_2CO_3, $NaCl$, KF, Na_2SO_4, $LiNO_3$, $CaCl_2 + 6H_2O$,

$CuSO_4 + 5 H_2O$, $ZnSO_4 + 6 H_2O$ u. a.); endlich giebt es Stoffe, bei denen die Gröfse $(p - p'):p$ bei geringer Konzentration mit wachsender Temperatur kleiner wird, bei gröfserer Konzentration zuerst kleiner wird und dann wieder wächst, endlich bei noch gröfserer Konzentration beständig kleiner wird. Hierher gehören z. B. die Lösungen von Fluorkalium.

Weitere Untersuchungen führten Pauchon, Emden, Schüller, Moser, Nicol, Dieterici, Bremer, R. Helmholtz, Walker u. a. aus. Alle genannten Beobachter arbeiteten mit Lösungen in Wasser; aus den Resultaten ihrer Beobachtungen ergaben sich jedoch keine einfachen Gesetze.

Raoult (1886) leitete als erster aus seinen Beobachtungen bestimmte und dabei höchst einfache Gesetze ab, welche vor allem dadurch zu Tage traten, dafs er als Lösungsmittel nicht Wasser, sondern andere Flüssigkeiten (z. B. CS_2, Äther, Benzol, Chloroform, Methylalkohol u. s. w.) verwandte und in ihnen und sodann auch in Wasser verschiedene organische Substanzen, jedoch keine Salze und keine Säuren, d. h. keine Elektrolyte, auflöste. Für derartige Lösungen leitete Raoult aus seinen Beobachtungen folgende vier Gesetze ab:

1. Für eine gegebene Lösung ist der Bruch $\frac{p - p'}{p}$ von der Temperatur unabhängig.

2. Für eine gegebene lösliche Substanz ist der Bruch $\frac{p - p'}{p}$ der Konzentration proportional. Den Wert, welchen dieser Bruch annimmt, wenn sich ein Grammmolekül in Lösung befindet, werden wir als relative molekulare Erniedrigung bezeichnen.

3. Die relative molekulare Erniedrigung ist von der Natur der gelösten Substanz unabhängig; es bedeutet dieses, dafs die gleiche Anzahl von Grammmolekülen verschiedener Substanzen in gleichen Mengen desselben Lösungsmittels gelöst, bei einer gegebenen Temperatur die gleiche Erniedrigung $p - p'$ der Dampfspannung bewirkt.

4. In verschiedenen Lösungsmitteln erhält man die gleiche molekulare Erniedrigung, wenn man die gleiche Anzahl von Grammmolekülen des Lösungsmittels auf die gleichen Mengen der gelösten Substanzen nimmt. Mit anderen Worten: der Bruch $\frac{p - p'}{p}$ ist nur vom Verhältnis der Anzahl n_1 der Grammmoleküle der gelösten Substanz zur Anzahl n_0 der Grammmoleküle des Lösungsmittels abhängig. Später modifizierte Raoult etwas das vierte Gesetz und gab ihm folgenden Wortlaut:

4 a. Die relative Erniedrigung $\frac{p - p'}{p}$ ist proportional dem Verhältnis der Anzahl n_1 der Grammmoleküle der gelösten Substanz zur Summe $n_0 + n_1$, in welcher n_0 die Anzahl der Grammmoleküle des Lösungsmittels ist.

Die Gesetze von Raoult finden ihren Ausdruck in der Formel:

$$\frac{p - p'}{p} = c \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (57)$$

in der die Konstante c weder von der Temperatur, noch von der Natur des Lösungsmittels, noch von der Natur der gelösten Substanz abhängig ist. Für sehr verdünnte Lösungen kann man die ursprüngliche Fassung des vierten Gesetzes beibehalten, d. h. man kann schreiben

$$\frac{p - p'}{p} = c \frac{n_1}{n_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (57, a)$$

Was den Zahlenwert des Koeffizienten in Formel (57) anbetrifft, so erwies es sich, daſs c wenig von eins differiert, so daſs man schreiben kann

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (58)$$

Dies ist die berühmte Formel von Raoult, welcher man für sehr verdünnte Lösungen die Form

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (58, a)$$

geben kann. Wir bemerken noch, daſs sich aus (58) ergiebt:

$$\frac{p'}{p} = \frac{n_0}{n_0 + n_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (58, b)$$

Die Formel (58) kann, wie wir weiter unten sehen werden, theoretisch hergeleitet werden. Sie giebt uns die Möglichkeit, das Molekulargewicht m der gelösten Substanz zu bestimmen, wenn das Molekulargewicht M des Lösungsmittels bekannt ist. Nehmen wir an, es seien g Gramm Substanz in G Gramm des Lösungsmittels gelöst. Dann ergiebt (58)

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M} + \frac{g}{m}} = \frac{gM}{Gm + gM};$$

hieraus folgt, daſs

$$m = \frac{Mg}{G} \cdot \frac{p'}{p - p'} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (59)$$

ist. Die Wissenschaft, welche sich mit der Theorie des Dampfdruckes von Lösungen und mit der Ausarbeitung praktischer Methoden zur Messung dieses Druckes beschäftigt, wird **Tonometrie** genannt. Eine vorzügliche Darstellung der Tonometrie hat **Raoult**, der Begründer dieses Zweiges der Physik, geliefert.

Die Bestimmung von m auf Grund von Messungen der Dampfspannung der Lösung ist übrigens ziemlich schwierig. Weit bequemer ist es, wie wir weiter unten sehen werden, die dynamische Methode zu benutzen, d. h. die Siedetemperatur der Lösung zu bestimmen (Embulliometrie).

Die Gesetze von Raoult, und folglich auch die Formeln (58), sind auf Lösungen von Elektrolyten in Wasser nicht anwendbar, da, wie bereits wiederholt erwähnt wurde, in solchen Lösungen ein Teil der gelösten Substanz dissociiert ist. Statt (58) haben wir in diesem Falle

$$\frac{p - p'}{p} = i \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad \ldots \ldots \quad (59, a)$$

wo i sowohl von der Natur der gelösten Substanz als auch von der Konzentration der Lösung abhängt. **Tammann** (1887) zeigte, wie der Dissociationsgrad nach den beobachteten Dampfspannungen der Lösungen bestimmt werden kann.

Von neueren Arbeiten, die die Bestimmung des Faktors i bezweckten, wäre die von **Smits** (1902 und 1905) zu nennen, welcher Lösungen von H_2SO_4, KOH, $CuSO_4$, $NaCl$, KNO_3 und anderen Stoffen in Wasser untersuchte und die Abhängigkeit des Faktors i von der Konzentration bestimmte. Er fand, dafs für $NaCl$- und KCl-Lösungen der Faktor i einen Minimumwert besitzt, und zwar für $NaCl$ bei der Konzentration 0,5 normal (0,5 Grammmoleküle in 1 Liter Lösung).

Abweichungen von der **Raoult**schen Formel müssen auch in dem Falle beobachtet werden, wenn der Stoff in der Lösung einer Hydratation unterworfen wird. **Poynting** (1896) sprach sogar die Ansicht aus, dafs Abweichungen von der **Raoult**schen Formel in allen Fällen durch das Auftreten einer chemischen Bindung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel erklärt werden könnten.

Sehr genaue Untersuchungen über die Dampfspannungserniedrigung wässeriger Lösungen, speziell bei 0°, hat **Dieterici** in zwei Arbeiten (1897, 1899) veröffentlicht; gegen die erste hat **Abegg** Einwendungen erhoben.

Aus der Formel (58) folgt, dafs bei einer Lösung einer Grammmolekel eines Stoffes in 100 Grammmolekülen eines Lösungsmittels die relative Dampfspannungserniedrigung $(p - p') : p$ gleich 0,01 sein mufs, falls der gelöste Stoff sich normal verhält. In der That wird dieser Wert für zahlreiche Lösungsmittel nahezu auch gefunden.

hierher gehören z. B. Wasser, Chloroform, Benzol, Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, CCl_4, CS_2 u. a. Anomalien zeigen aber z. B.:

	$\frac{p-p'}{p}$
Essigsäure	0,0163
Ameisensäure	0,0155.

Diese Flüssigkeiten besitzen auch eine **anomale Dampfdichte.** Es sei d die theoretische, d' die beobachtete anomale Dampfdichte, also $d = m:28{,}9$, wo m das Molekulargewicht ist (Bd. I). **Raoult** und **Recoura** (1890) haben nun gezeigt, daſs allgemein die Gleichung

$$\frac{p-p'}{p} = 0{,}01\,\frac{d'}{d} \quad \cdots\cdots \quad (59,\mathrm{b})$$

gelten muſs und sie haben dieselbe an einer Reihe von Beispielen bestätigt.

Sehr interessant ist es, daſs **Lösungen von Metallen in Quecksilber**, d. h. Amalgame, wie **Ramsay** (1889) nachwies, gleichfalls den Gesetzen von **Raoult** folgen. Berechnet man mit Hülfe der Formel (59) die Molekulargewichte m der gelösten Metalle, so erweist es sich, daſs sie im allgemeinen den Atomgewichten μ dieser Metalle nahekommen. Es weist dieses darauf hin, daſs die in Quecksilber aufgelösten Moleküle der Metalle im allgemeinen nicht mehr als ein Atom enthalten. Eine merkwürdige Ausnahme bilden Ba und Ca, für welche die berechneten m ungefähr $0{,}5\,\mu$, und K, für welches m ungefähr $0{,}75\,\mu$ beträgt.

Wir erwähnten bereits, daſs die Erniedrigung $p - p'$ der Dampfspannung einer Lösung im engen Zusammenhange mit der **Erhöhung** $t' - t$ **des Siedepunktes der Lösung** steht. Diese Erhöhung bestimmten **Griffiths** (1824), **Legrand** (1835), **Kremers** (1856), **Gerlach** (1887) u. a. Wir führen einige der von **Gerlach** gegebenen Zahlen für den Siedepunkt t' einer wässerigen Lösung an, welche s Gewichtsteile der gelösten Substanz auf 100 Teile **Wasser** enthält.

	s	t'		s	t'
NH_4Cl	87,1	114,8°	$CuSO_4 . 5\,H_2O$ . . .	240	104,2°
NH_4NO_3	17 000	230	LiCl	151	168
$(NH_4)_2SO_4$	115,3	108	$Na_2CO_3 . 10\,H_2O$ . .	105,3	105
$CaCl_2$	305	178	NaCl	40,7	108,8
K_2CO_3	202,5	133,5	NaHO	22 200	310
$KClO_3$	69,2	104,4	$NaNO_3$	222	120
KCl	57,4	108,5	$ZnSO_4 . 7\,H_2O$ . . .	464	105
KHO	623,6	340	Oxalsäure	50 000	125
KNO_3	338,5	115	Weinsäure	40 000	169
K_2SO_4	31,6	102,1			

Die Temperatur der Dämpfe, welche aus diesen Lösungen bei den Temperaturen t' entweichen, ist, wie Magnus unmittelbar durch Versuche bewies, ebenfalls gleich t'. Die sehr verbreitete Ansicht, dafs die Temperatur der Dämpfe gleich t (100^0 bei 760 mm) sei, ist nicht richtig.

Es ist leicht, den Zusammenhang zwischen $p - p'$ und $t' - t$ zu bestimmen. Eine Lösung siedet bei einer gewissen Temperatur t', wobei sie sich unter einem gewissen Drucke H (gewöhnlich unter Atmosphärendruck) befindet, welcher der Dampfspannung $p' = H$ der Lösung bei der Temperatur t' entspricht. Aus den Dampfdrucktabellen ersehen wir, dafs das reine Lösungsmittel bei der Temperatur t' siedet, wenn es sich unter einem gewissen Drucke $p > p'$ befindet. Unter dem Drucke $H = p'$ siedet es bei einer gewissen Temperatur t, welche eben die Siedetemperatur des Lösungsmittels ist. Hieraus erhellt, dafs t und t' ($t' > t$) die Siedepunkte des Lösungsmittels unter den Drucken p' und p ($p > p'$) sind. Ist uns p und t bekannt und beobachten wir t', so finden wir aus den Tabellen p' und auf diese Weise die Differenz $p - p'$, welche zur Bestimmung des Molekulargewichtes m der gelösten Substanz, siehe (59), S. 913 dienen kann. Derartige Messungen bilden ebenfalls einen Teil der Tonometrie.

Bei verdünnten Lösungen kann man eine einfache Formel für die Erhöhung des Siedepunktes $\Delta t = t' - t$ herleiten. Wir sahen, dafs t' und t die Siedepunkte des Lösungsmittels bei den Drucken p und p' sind. Ohne einen grofsen Fehler zu begehen, können wir annehmen, es sei

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{p - p'}{t' - t} = \frac{p - p'}{\Delta t}.$$

Für verdünnte Lösungen hatten wir, siehe (58, a),

$$p - p' = p\,\frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}} = \frac{pMg}{mG},$$

wo m und M die Molekulargewichte der gelösten Substanz und des Lösungsmittels, g und G die Anzahl Gramme des einen und des anderen Bestandteiles der Lösung sind. Die letzten beiden Gleichungen ergeben

$$\Delta t = \frac{p - p'}{\frac{\partial p}{\partial t}} = \frac{Mgp}{mG\frac{\partial p}{\partial t}} \quad \ldots \ldots \quad (60)$$

Wir haben jedoch, siehe (25, c), S. 666, die Gleichung $\varrho = AT(\sigma - s)\frac{\partial p}{\partial t}$, wo ϱ die latente Verdampfungswärme, σ und s die specifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit sind. Ver-

nachlässigen wir die Gröfse s und nehmen wir die Gleichung $p\sigma = RT$ als zulässig an, so erhalten wir $\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\varrho}{AT\sigma} = \frac{p\varrho}{ART^2}$. Substituieren wir diesen Ausdruck in (60), so erhalten wir

$$\Delta t = \frac{MARgT^2}{mG\varrho} = \frac{ART^2}{\varrho} \cdot \frac{n_1}{n_0} \quad \ldots \quad (60,a)$$

Die Gröfse MAR ist $= 2$ (genauer 1,987), denn $R = 29{,}27 : \delta$, $A = \frac{1}{425}$, $M = 28{,}88\,\delta$, wo δ das specifische Gewicht des Dampfes, bezogen auf Luft, ist. Somit ist

$$\Delta t = \frac{2gT^2}{mG\varrho} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (61)$$

Bezeichnen wir mit E die Erhöhung des Siedepunktes in dem Falle, wenn 1 Grammmolekül Substanz ($g = m$) in 100 Gramm des Lösungsmittels ($G = 100$) gelöst ist; (61) ergiebt:

$$E = \frac{0{,}02\,T^2}{\varrho} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (62)$$

Sind g Gramm der Substanz in 100 Gramm des Lösungsmittels gelöst, und beträgt die Erhöhung des Siedepunktes Δt, so ergiebt sich aus (61), dafs das Molekulargewicht m der Substanz gleich

$$m = E\frac{g}{\Delta t} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (63)$$

ist. Die Gröfse E wird ein für allemal für verschiedene Lösungsmittel berechnet. Hierbei mufs ϱ in kleinen Kalorien pro 1 g Lösungsmittel ausgedrückt werden. Wir führen einige Zahlen an:

Lösungsmittel	E	Lösungsmittel	E
Benzol	26,7	Phenol	30,4
Chloroform	36,6	Äthylalkohol	11,5
Äthylenbromid	63,2	Äthylacetat	25,1
Schwefelkohlenstoff	23,7	Äthyläther	21,1
Essigsäure	31,4	Aceton	16,7
Ameisensäure	23,1	Anilin	32,2
Schwefeldioxyd	15	Wasser	5,2

Es erhielt z. B. Beckmann (1890) nach dieser Methode für eine Lösung von J in Äther $m = 251$, was einem Molekül J_2 entspricht; ferner erhielt er für eine Lösung von P in Schwefelkohlenstoff $m = 124 = P_4$; für eine Lösung von S in Schwefelkohlenstoff schwankte m je nach der Konzentration zwischen 245 und 318 ($S_8 = 256$).

Messungen der Dampfspannung und des Siedepunktes von Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln, hauptsächlich zur Bestimmung der dissociierenden Wirkung der letzteren, sind von zahlreichen Forschern ausgeführt worden. Wir nennen Raoult (Äther) und Jones (Methyl- und Äthylalkohol); letzterer fand, dafs im Äthylalkohol die Dissociation geringer ist, als im Methylalkohol und in diesem geringer, als im Wasser (z. B. für eine 0,1 Normallösung von KJ sind die Zahlenwerte der Dissociation 88,52 und 25 Proz.). Nichtorganische Lösungsmittel wurden untersucht von Bruni und Berti (flüssiges N_2O_4), Tolloczko ($SbCl_3$), Bouty (NHO_3), Walden ($SbCl_3$, $AsCl_3$, $AsBr_3$, SO_2, ClOH, H_2SO_4 u. a.), Franklin und Kraus (NH_3), Garelli ($SnBr_4$), Centnerszwer (Cyan und Cyanwasserstoff), Walden und Centnerszwer (flüssiges Schwefeldioxyd). Von ganz besonderem Interesse ist die Arbeit der letztgenannten beiden Forscher. Die molekulare Siedepunktserhöhung E berechnet sich nach der Formel (62) zu $E = 15$, und dieser Wert wurde bestätigt durch Siedepunktsmessungen an Lösungen von Toluol, Naphtalin, Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ und anderen Nichtelektrolyten. Für Elektrolyte wurden aber, entgegen der Theorie, zu hohe Molekularwerte gefunden, was darauf hinweist, dafs im flüssigen SO_2, aufser der Dissociation, auch eine Association zwischen den Molekülen des gelösten Körpers (Polymerisation) und zwischen diesen und den Molekülen des Lösungsmittels stattfindet. Schreiben wir die Formel (63) für Elektrolyte in der Form

$$m = \frac{E}{i}\frac{g}{\Delta t} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (63, a)$$

so zeigt sich in Bezug auf den Faktor i folgendes: Für Lösungen von KJ, NaJ, RbJ, NH_4J, KCNS, NH_4CNS und für die Chloride der primären und sekundären Ammoniumbasen ist $i < 1$; für NH_4CNS wird z. B. $i = 0{,}29$ erhalten. Andere Gruppen von Körpern geben den normalen Wert $i = 1$, und nur zwei Körper, $N(CH_3)_4Br$ und $N(C_2H_5)_4Br$, geben $i > 1$. Mit steigender Verdünnung nähern sich die i-Werte dem Grenzwert $i = 1$.

Eine Lösung, welche gleichzeitig mehrere Salze enthält, zeigt einen niedrigeren Siedepunkt, als nach der einfachen Summenregel zu erwarten wäre. Le Blanc und Noyes haben gezeigt, dafs diese Erscheinung sich in manchen Fällen durch die Bildung von Doppelsalzen erklären läfst.

Molekulargewichte haben nach der Siedemethode noch Turbaba (Bestimmung des Faktors i), Oddo und Serra, Oddo, Speyers u. a. bestimmt.

Kolloidale Lösungen in Wasser besitzen, wie z. B. Tammann (1887) an Gelatine und Gummi zeigte, fast den gleichen Dampfdruck und Siedepunkt wie das reine Wasser; es entspricht dies der Annahme

eines aufserordentlich grofsen Molekulargewichtes der Kolloide. Sehr merkwürdig ist es, dafs auch konzentrierte Seifenlösung genau den gleichen Siedepunkt und die gleiche Dampfspannung hat wie reines Wasser, während schwache Lösungen mefsbare Werte von $p - p'$ und $\varDelta t$ ergeben. Mit dieser Frage haben sich Krafft, Kahlenberg und Schreiner und zuletzt Smits (1903) beschäftigt.

Die grofse Bedeutung der Tonometrie und Embulliometrie zur Bestimmung von Molekulargewichten und zur Aufklärung des molekularen Zustandes gelöster Substanzen (Dissociation, Polymerisation, Association) hat es mit sich gebracht, dafs die experimentellen Messungsmethoden der Dampfspannung und des Siedepunktes von Lösungen in hohem Grade vervollkommnet und zahlreiche, den betreffenden Zwecken dienende Apparate konstruiert wurden. Michailenko (1901) hat eine vorzügliche systematische Übersicht aller hierher gehörigen Methoden veröffentlicht; dieselbe enthält auch Angaben über alle nach den einzelnen Methoden ausgeführten Untersuchungen und eine vollständige Aufzählung der Stoffe, deren Lösungen in den einzelnen Arbeiten studiert wurden. Wir wollen aus dieser Übersicht hier einen kurzen Auszug geben:

A. Bestimmung des Dampfdruckes.

I. Barometrische Methode (S. 711). Zahlreiche Arbeiten von Regnault, Wüllner, Konowalow, Tammann, Raoult.

II. Manometrische Methode. Ein U-förmiges Manometer enthält z. B. Olivenöl; der eine Arm ist mit einem Gefäfs verbunden, welches die Lösung enthält; beide Arme sind luftleer und zugeschmolzen. Bakhuis Roozeboom, Vriens, Kurilow.

III. Differentialmethode. An einem möglichst empfindlichen Manometer wird direkt die Differenz der Dampfdrucke von Lösung und reinem Lösungsmittel gemessen. Hierher gehören die Apparate und Untersuchungen von Moser, Lord Kelvin, Bremer, Smits, Dieterici, Töpler, Beckmann und Löb.

B. Bestimmung des Siedepunktes.

I. Siedepunkt bei Luftdruck (Embulliometrie). Hierher gehören zahlreiche Apparate, die besonders von Raoult und Beckmann vervollkommnet wurden, aufserdem von Hite, Landsberger, Mac Coy u. a.

II. Siedepunkt bei beliebigem Druck, welcher mit Hülfe einer Luftpumpe erzeugt wird. Diese Methode wurde besonders von Kahlbaum ausgearbeitet; Roloff, Noyes und Abbot, Goodwin und Burgers, Michailenko u. a. haben dieselbe benutzt. Eine Abart der hierher gehörigen Apparate bilden die von Lehfeld, Zawidski und Schreinemakers benutzten Destillationsapparate für Lösungen flüchtiger Stoffe. In diesen wird eine zur Analyse genügende Dampfmenge destilliert und die Zusammensetzung des Dampfes bestimmt.

III. Differentialmethode. Wade läfst das reine Lösungsmittel und die Lösung unter gleichem Drucke sieden und bestimmt mit Hülfe zweier Platinthermometer (S. 62 und 70) die Differenz der Siedepunkte.

C. Anderweitige Methoden.

I. Hygrometermethode. Die Dämpfe der Lösung (in Wasser) werden durch adiabatische Ausdehnung (R. Helmholtz) oder durch verdampfenden Äther (Charpy) soweit abgekühlt, dafs der Thaupunkt beobachtet werden kann; benutzt von Ewan und Ormandy.

II. Methode des Wiegens. Das Gewicht eines bekannten Volumens Dampf wird in einem Absorptionsgefäfs oder durch den Gewichtsverlust der Lösung gemessen. Der Druck wird aus den Gasgesetzen berechnet. Walker, Will und Bredig, Konowalow, Linebarger, Dolezalek und Gahl (H Cl) benutzten diese Methode.

III. Durch Messung des osmotischen Druckes oder des Gefrierpunktes der Lösung kann, wie wir weiter unten sehen werden, der Dampfdruck berechnet werden.

Wenden wir uns nun der theoretischen Analyse der Frage der Dampfspannung von Lösungen, und zwar den Entwickelungen von Planck und van't Hoff zu. Wir wollen zuerst zeigen, auf welche Weise die Formel (58, a), S. 913, welche von Raoult für verdünnte Lösungen gegeben wurde, aus der allgemeinen Theorie von Planck, welche in § 4 (S. 883) dargelegt wurde, hergeleitet werden kann. Nehmen wir an, die Lösung enthalte n_0 Grammmoleküle des Lösungsmittels und n_1 Grammmoleküle der gelösten Substanz; in der gasförmigen Phase befänden sich n_2 Grammmoleküle Dampf. Die Konzentrationen sind $h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1}$, $h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1}$, $h_2 = 1$. Eine mögliche Änderung ist der Übergang eines Moleküls des Lösungsmittels aus der Lösung in den dampfförmigen Zustand. In diesem Falle ist $\nu_0 = -1$, $\nu_1 = 0$, $\nu_2 = +1$. Die Formel (10), S. 886 ergiebt (wir schreiben φ' statt φ):

$$-lg\, h_0 = -\frac{1}{H}(\varphi'_0 - \varphi'_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (64)$$

wo H die Konstante der auf ein Grammmolekül Gas bezogenen Formel $pv = HT$ ist; φ'_0 und φ'_2 sind zwei Funktionen von p und T, welche sich auf ein Grammmolekül des flüssigen (φ'_0) und des gasförmigen (φ'_2) Lösungsmittels beziehen. Die allgemeine Form dieser Funktionen wurde in (8, a), S. 885 angegeben. Formen wir (64) um; $-lg\, h_0 = lg\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = \frac{n_1}{n_0}$ bei geringem Werte des letzteren Bruches. Die Funktionen φ'_0 und φ'_2 beziehen sich auf den Druck p', unter dem sich die Lösung und der Dampf befinden. Für das reine Lösungsmittel ist die Dampfspannung gleich p; es sei der Zahlenwert der Funktionen für

Lösungsmittel und für seinen Dampf gleich φ_0 und φ_2. Aus der Formel (64) ergiebt sich, dafs $\varphi_0 = \varphi_2$ ist. Bei geringem $p - p'$ kann man annehmen:

$$\varphi_0' = \varphi_0 + \frac{\partial \varphi_0}{\partial p}(p' - p) \text{ und } \varphi_2' = \varphi_2 + \frac{\partial \varphi_2}{\partial p}(p' - p).$$

Hieraus folgt, dafs

$$\varphi_0' - \varphi_2' = (p' - p)\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} - \frac{\partial \varphi_2}{\partial p}\right)$$

ist. Es seien σ und s die specifischen Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit; (8, a) S. 885, ergiebt $\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} = -\frac{s}{T}$, $\frac{\partial \varphi_2}{\partial p} = -\frac{\sigma}{T}$, so dafs

$$\varphi_0' - \varphi_2' = (p' - p)\frac{\sigma - s}{T}$$

ist. Die Gleichung (64) erhält die Form:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\sigma - s}{HT}(p - p').$$

Vernachlässigen wir die Gröfse s und nehmen wir die Gleichung $p\sigma = HT$ als zulässig an, so erhalten wir

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0} \quad \ldots \ldots \quad (65)$$

Dies ist die Formel von **Raoult** für verdünnte Lösungen; sie wird auf diese Weise aus den allgemeinen Grundgesetzen der Thermodynamik abgeleitet.

Fig. 243.



Eine andere Ableitung der allgemeineren Formel (58) gab **van't Hoff**. Diese Ableitung weist auf den Zusammenhang zwischen dem **osmotischen Drucke** P und der Erniedrigung $p - p'$ der Dampfspannung hin. Wir geben die Herleitung dieser Formel in der interessanten Form, welche ihr **Arrhenius** gegeben hat, wieder. Nehmen wir an, die Lösung befände sich im Gefäfse L (Fig. 243), durch eine halbdurchlässige Scheidewand vom reinen Lösungsmittel F getrennt; das übrige ergiebt sich aus der Zeichnung. Die Lösung steigt in der Röhre bis zu einer gewissen Höhe $ba = h$; der Theorie des osmotischen Druckes entsprechend haben wir die Gleichung:

$$P = Dh \quad \ldots \ldots \quad (66)$$

wo D die Dichte der Lösung ist, welche man der Dichte des Lösungsmittels gleichsetzen kann. Die Dampfspannung in b ist gleich p;

in a über der Lösung ist sie gleich p'. Es ist klar, dafs auch aufserhalb der Röhre im Niveau a die Dampfspannung gleich p' sein mufs. Die Dichte δ und die Spannkraft π der Dämpfe, welche sich über F befinden, ändern sich in Abhängigkeit von der Höhe x über dem Niveau b; bei $x = 0$ und $x = h$ haben wir $\pi = p$ und $\pi = p'$. Nimmt x um dx zu, so nimmt die Dampfspannung π um einen Betrag ab, welcher dem Drucke einer Dampfschicht, deren Dicke dx ist, gleichkommt. Somit ist $d\pi = -\delta dx$; ist M das Molekulargewicht des Lösungsmittels (und des Dampfes), so ist $\delta = M:v$, wo v das Volumen eines Grammmoleküls Dampf ist. Setzen wir $\pi v = HT$, so erhalten wir: $\frac{d\pi}{\pi} = -\frac{M}{HT}dx$; integrieren wir von $x = 0$ bis $x = h$, d. h. von $\pi = p$ bis $\pi = p'$, so erhalten wir

$$lg\frac{p}{p'} = \frac{Mh}{HT}.$$

Ist die Differenz $p - p'$ klein, so können wir schreiben: $lg\frac{p}{p'} = lg\left(1 + \frac{p - p'}{p'}\right) = \frac{p - p'}{p'}$; wir haben dann

$$lg\frac{p}{p'} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{Mh}{HT} \quad \ldots\ldots \quad (66,a).$$

Nehmen wir, wie früher, an, die Lösung enthalte n_0 Grammmoleküle des Lösungsmittels und n_1 Grammmoleküle der gelösten Substanz. Das Volumen v der Lösung ist gleich $v = \frac{n_0 M}{D}$; dasselbe enthält n_1 Grammmoleküle der gelösten Substanz; folglich nimmt ein Grammmolekül das Volumen $w = \frac{n_0 M}{n_1 D}$ ein. Nach der Theorie van't Hoffs von der Analogie der Eigenschaften von Gasen und von gelösten Substanzen ist $wP = HT$, oder

$$\frac{n_0 M}{n_1 D}P = HT \quad \ldots\ldots\ldots \quad (66,b).$$

Führen wir den Ausdruck für P aus (66) in (66, b) ein und vergleichen wir die gewonnene Gleichung mit (66, a), so erhalten wir sogleich $\frac{p - p'}{p'} = \frac{n_1}{n_0}$; hieraus folgt:

$$\frac{p - p'}{p} = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (66,c).$$

Dieses ist die Formel von Raoult für eine Lösung von beliebiger Konzentration. Die entwickelten Formeln gewähren uns die Möglichkeit, den Zusammenhang zwischen dem osmotischen Drucke P und den

Dampfspannungen p und p' des Lösungsmittels und der Lösung zu finden. Wir ersetzen in (66, b) $\frac{n_1}{n_0}$ durch $\frac{p-p'}{p'}$ oder, genauer gesagt, durch $lg\frac{p}{p'}$. Dann erhalten wir

$$P = \frac{HTD}{M} lg \frac{p}{p'}.$$

Es ist jedoch $H:M$ dem Werte nach gleich der Konstante R in der Formel $pv = RT$, bezogen auf 1 g des Dampfes des Lösungsmittels; führen wir ferner das Volumen s eines Grammes des flüssigen Lösungsmittels ein, welches gleich $1:D$ ist, so erhalten wir

$$P = \frac{RT}{s} lg \frac{p}{p'} = \frac{RT}{s} \cdot \frac{p-p'}{p'} \quad . \; . \; . \; . \quad (67)$$

Letzterer Ausdruck bezieht sich auf verdünnte Lösungen; im Nenner des letzten Bruches kann man p statt p' setzen. Bei der Berechnung ist es bequemer, von neuem das Molekulargewicht M und die Dichtigkeit $D = 1:s$ des Lösungsmittels einzuführen. Wählt man als Einheiten des Volumens und des Druckes das Cubikmeter und den Druck von 1 kg pro Quadratmeter, so ist $R = 29{,}27:\delta$, wo δ die auf Luft bezogene (siehe Bd. I) Gasdichte ist; ferner ist $M = 28{,}88\,\delta$; folglich ist $R = 29{,}27 \times 28{,}88 : M = 849 : M$. Will man den osmotischen Druck P in Kilogrammen pro Quadratmeter berechnen, so müfste man überall ein Kilogrammmolekül an Stelle der Grammmoleküle setzen; es wäre dann $D = \frac{1}{s}$ die Anzahl Kilogramme, welche ein Kubikmeter des Lösungsmittels wiegt; offenbar ist $D = 1000\,D_0$, wo D_0 die auf Wasser bezogene Dichte des Lösungsmittels ist. Setzen wir für R und s ihre Werte ein, so erhalten wir

$$P = \frac{849\,T \cdot 1000\,D_0}{M} \cdot \frac{p-p'}{p} \frac{\text{Kilogramm}}{\text{Quadratmeter}}$$

$$= \frac{849\,T \cdot 1000\,D_0}{10\,333\,M} \cdot \frac{p-p'}{p} \text{ Atm.},$$

oder schliefslich:

$$P = 82.2\,\frac{TD_0}{M} \cdot \frac{p-p'}{p} \text{ Atmosphären} \quad . \; . \; . \quad (67, a)$$

Hier ist P der osmotische Druck, D_0 die auf Wasser bezogene Dichte des Lösungsmittels, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels, p und p' die Dampfspannungen des Lösungsmittels und der Lösung bei der Temperatur T. Somit wird die Bestimmung von P durch die Bestimmung von p und p', oder in der Praxis, wie wir sahen, durch die Bestimmung der Siedepunkte t und t' ersetzt.

Drücken wir nun den osmotischen Druck P durch die Erhöhung Δt des Siedepunktes der Lösung aus. Die Formeln (60, a) und (66, b) ergeben: $P = \frac{D\varrho}{AT}\Delta t$ oder, wenn man $s = 1:D$ einführt

$$P = \frac{\varrho}{ATs}\Delta t \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (67, b)$$

Setzen wir wieder $1:s = D = 1000\,D_0$ und $A = \frac{1}{426}$, so erhalten wir P in Kilogrammen pro Quadratmeter; dividieren wir die rechte Seite durch 10 333, so erhalten wir

$$P = \frac{41{,}1\,D_0\,\varrho}{T}\Delta t \text{ Atmosphären} \quad . \; . \quad (67, c)$$

In dieser Formel ist P der osmotische Druck, D_0 die auf Wasser bezogene Dichte des Lösungsmittels, ϱ die latente Verdampfungswärme eines Grammes des Lösungsmittels ausgedrückt in kleinen Kalorien, T die absolute Siedetemperatur des Lösungsmittels, Δt die Erhöhung der Siedetemperatur der Lösung.

Für wässerige Lösungen ist $D_0 = 1$, $M = 18$, $\varrho = 536$ und in (67, c) $T = 373$; hieraus folgt, daſs

$$P = 4{,}57\,T\frac{p - p'}{p} \text{ Atmosphären} \quad . \; . \; . \; . \quad (67, d)$$

$$P = 59{,}2\,\Delta t \text{ Atmosphären} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (67, e)$$

Noyes und Adbot brachten an der Formel (67, d) einige Korrektionen an.

Weitere theoretische Untersuchungen über die in diesem Paragraphen besprochenen Fragen rühren von Planck, Duhem, Schiller, Arons, Wildermann, Gahl, Noyes u. a. her.

§ 10. Über Lösungen von Flüssigkeiten. Ehe wir zu der Frage über die Spannung und Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitslösungen übergehen, wollen wir uns etwas genauer mit den Erscheinungen bekannt machen, welche bei der Mischung zweier Flüssigkeiten beobachtet werden. Wir haben bereits in Bd. I gesehen, daß man drei Fälle zu unterscheiden hat, nämlich:

1. Die beiden Flüssigkeiten bleiben scheinbar völlig getrennt, richtiger gesagt, ihre gegenseitige Löslichkeit ist unmerklich gering (Quecksilker und Alkohol, Wasser und Öl).

2. Die beiden Flüssigkeiten mischen sich in allen Verhältnissen (Wasser und Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff).

3. Die beiden Flüssigkeiten sind ineinander bis zu einem gewissen Grade löslich. Hier bilden sich zwei Schichten, von denen jede eine

gesättigte Lösung der einen Flüssigkeit in der anderen darstellt. Ein typisches Beispiel bilden Äther und Wasser.

Diesen dritten Teil wollen wir jetzt genauer betrachten. Werden A Teile der ersten Flüssigkeit mit B Teilen der zweiten gemengt und sind α und β die Löslichkeitskoeffizienten der beiden Flüssigkeiten, so dafs also z. B. ein Teil der ersten Flüssigkeit β Teile der zweiten löst, so enthält die eine Schicht

$$A_1 = \frac{A - \alpha B}{1 - \alpha \beta} \quad \text{. . . . . (67, f)}$$

Teile der ersten, und in ihr gelöst βA_1 Teile der zweiten Flüssigkeit. Die andere Schicht enthält

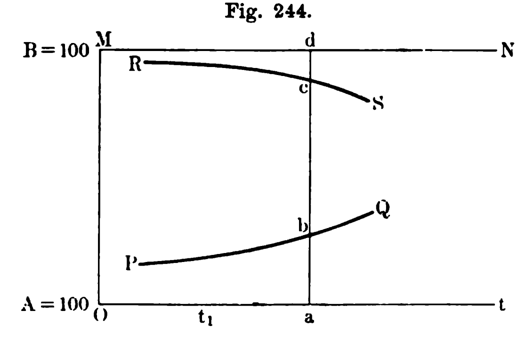
$$B_1 = \frac{B - \beta A}{1 - \alpha \beta} \quad \text{. . . . . (67, g)}$$

Teile der zweiten, und in ihr gelöst αB_1 Teile der ersten Flüssigkeit. Es ist $A = A_1 + \alpha B_1$ und $B = B_1 + \beta A_1$.

Wir haben ein zweiphasiges System, welches zwei Komponenten enthält; das System ist also divariant (S. 870) und wir können Temperatur t und Druck p beliebig ändern. Bei gegebenen p und t können aber die Konzentrationen nur ganz bestimmte sein, d. h. α und β werden durch p und t eindeutig bestimmt.

In den meisten Fällen wachsen α und β mit steigender Temperatur. Graphisch lassen sich die den verschiedenen Mischungen und Temperaturen entsprechenden Verhältnisse auf folgende Weise darstellen. Es sei Ot (Fig. 244) die Achse der Temperaturen; auf der Achse OM tragen wir das Verhältnis in Prozenten der Flüssigkeiten A und B in dem System ab. Es bezeichnet also O die reine Flüssigkeit A (100 Teile A) und M die reine Flüssigkeit B. Wird B allmählich zu A hinzugefügt, so erhalten wir zuerst ungesättigte Lösungen von B in A. Bei der Temperatur $t_1 = OA$ entsprechen diesen Lösungen die Punkte der Geraden ab. Bei einem gewissen Gehalt von B wird die Lösung gesättigt und es möge b diesem Gehalt entsprechen. Variieren wir die Temperatur t, so erhalten wir die Kurve PQ, welche die Löslichkeit von B in A als Funktion t darstellt. Ebenso mag RS die Löslichkeit von A in B darstellen, wobei dc den ungesättigten Lösungen entspricht und die Konzentration der gesättigten Lösungen durch die

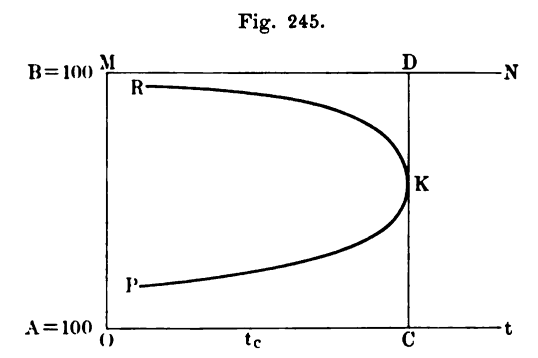
Fig. 244.



Entfernung der Punkte auf der Kurve RS von MN bestimmt wird. Wir haben also unterhalb PQ und oberhalb RS **einphasige** Systeme von ungesättigten Lösungen. Die zwischen PQ und RS gelegenen Punkte entsprechen den zweiphasigen Systemen, von denen oben die Rede war. Auf jeder Isotherme bc bleiben die Konzentrationen der beiden Schichten unverändert, und zwar gleich denjenigen in den Punkten b und c; es ändern sich A und B in (67, f) und (67, g), während α und β unverändert bleiben.

Mit steigender Temperatur nähern sich die beiden Kurven und wird das Gebiet des zweiphasigen Systems immer enger; zugleich verringert sich der Unterschied in der Zusammensetzung der beiden Phasen. In vielen Fällen lassen sich die Kurven bis zu ihrer Begegnung verfolgen, wobei die graphische Darstellung die in Fig. 245 dargestellte Form annimmt. Bei einer bestimmten Temperatur $t = OC$ werden die beiden Phasen identisch, das System wird **einphasig** und wir erhalten ein homogenes Gemisch, dessen Zusammensetzung durch die Lage des Punktes K auf der Geraden CD bestimmt wird. Oberhalb der Temperatur t_c sind die Flüssigkeiten in allen Verhältnissen mischbar. Das ganze Gebiet möglicher Zustände zerfällt hier in drei Teile: innerhalb der Kurve PKR haben wir Systeme, die aus zwei flüssigen Phasen bestehen; aufserhalb PKR sind die Systeme einphasig, und zwar haben wir links von CD ungesättigte Lösungen von B in A (unterhalb PK) oder von A in B (oberhalb PK), rechts von CD homogene Mischungen beider Flüssigkeiten in beliebigen Verhältnissen.

Fig. 245.



Dafs Flüssigkeiten, die bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht mischen, bei höheren Temperaturen mischbar werden, ist zuerst von Frankenheim (1835) an einem Beispiel beobachtet und als ganz allgemeine Erscheinung vermutet worden. Denselben Gedanken hat Abaschew (1857), von welchem die ersten Untersuchungen über Lösungen von Flüssigkeiten herrühren, ausgesprochen. Die ersten umfangreichen Untersuchungen in diesem Gebiet rühren von Alexejew (1876 bis 1886) her. Er hat zuerst bei 14 Flüssigkeitspaaren die der Fig. 245 entsprechenden Erscheinungen beobachtet; hierher gehören Mischungen von Wasser mit Phenol, Anilin, Kreosot, Salicylsäure u. a., und von flüssigem Schwefel mit Anilin, Benzol, Toluol, Chlorbenzol und

Senföl. Die gleichen Erscheinungen hat Alexejew auch bei den Metallpaaren Zn—Pb und Ag—Bi nachgewiesen; Spring und Romanow fanden t_c zwischen 800° und 900° für Zn—Bi.

Lehmann (1888) hat zuerst auf die Analogie dieser Erscheinungen mit den kritischen hingewiesen; Orme Masson und Nernst haben diese Analogie genauer entwickelt. Die Kurve PKR (Fig. 245) erinnert in hohem Grade an die Kurve AKB, Fig. 228, S. 817, innerhalb welcher wir ebenfalls ein zweiphasiges System (Flüssigkeit — Dampf) haben. Bei der kritischen Temperatur werden die beiden Phasen identisch, genau wie bei der Temperatur t_c in Fig. 245. Selbst äufserlich bieten die Erscheinungen merkwürdige Analogien. Befinden sich die beiden Flüssigkeiten in einer engen Röhre, so zeigt sich an der Grenzfläche der beiden Schichten ein nach oben konvexer oder konkaver Meniskus. Dieser Meniskus wird mit steigender Temperatur flacher und verschwindet zuletzt bei der Temperatur t_c. Auch die S. 839 besprochenen Opalescenzerscheinungen werden in der Grenzschicht beobachtet, wie Konowalow gezeigt hat. Man nennt daher die Temperatur t_c die kritische Lösungstemperatur für das gegebene Flüssigkeitspaar und K (Fig. 245) den kritischen Lösungspunkt.

Rothmund (1898) hat für neun Flüssigkeitspaare die Kurve PKR gezeichnet und die kritische Lösungstemperatur bestimmt. Hierher gehören Phenol und Wasser ($t_c = 69°$), Furfurol und Wasser ($t_c = 122°$), Hexan und Methylalkohol ($t_c = 42{,}5°$), Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol ($t_c = 40°$), Resorcin und Benzol ($t_c = 109°$), Methyläthylketon und Wasser ($t_c = 151°$) u. a.

Rothmund fand nun weiter, dafs das Gesetz des geraden Durchmessers, welches, wie wir sahen (S. 760), bei den kritischen Erscheinungen eine grofse Rolle spielt, auch hier in allen Fällen erfüllt ist: Die Halbierungspunkte der zwischen KP und KR gelegenen Ordinaten (Isothermen) liegen auf einer geraden Linie (KL, Fig. 246).

Bereits Alexejew beobachtete bei einigen Flüssigkeiten das Auftreten eines Minimums der Löslichkeit: die beiden Kurven nähern sich nicht nur bei steigender, sondern auch bei sinkender Temperatur angefangen von derjenigen, welche diesem Minimum entspricht. Einen ebensolchen Fall hat auch Rothmund entdeckt: es ist das Flüssigkeitspaar Methyläthylketon und Wasser; die entsprechende Kurve ist Fig. 246 dargestellt.

Die Mischungen von Wasser und Äther sind von Klobbie und anderen untersucht worden; doch ist es nicht möglich, die kritische Lösungstemperatur zu erreichen. Eine vollständige Erklärung dieses Umstandes haben Kuenen und Robson gefunden, wie wir weiter unten sehen werden. Eine sehr tief liegende kritische Lösungstemperatur fand Guthrie für Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff, nämlich — 14,4°.

Wir kommen nun zu einer merkwürdigen Erscheinung, die zuerst von Guthrie und von Alexejew entdeckt wurde: bei manchen Flüssigkeitspaaren steigt die Löslichkeit mit sinkender Temperatur soweit, dafs zuletzt ein unterer kritischer Lösungspunkt K (Fig. 246) gefunden wird. Ihm entspricht eine kritische Lösungstemperatur $t_c = OC$, unterhalb welcher die beiden Flüssigkeiten völlig mischbar sind. Guthrie fand diese Erscheinung bei Wasser + Diäthylamin und Wasser + Triäthylamin. Alexejew fand diese Erscheinung bei Mischungen von Wasser mit einigen sekundären Alkoholen. Ein weiteres interessantes Beispiel fand Rothmund in den Mischungen von Wasser mit dem symmetrischen Trimethylpyridin (β - Collidin). Unterhalb 6° sind diese Flüssigkeiten völlig mischbar. Bei hohen Temperaturen fängt die Löslichkeit wieder an langsam zu steigen, die beiden Kurvenäste nähern sich wieder. Die Erscheinung ist also gerade umgekehrt derjenigen, welche in Fig. 247 dargestellt war. Die Betrachtung dieser Fälle führt zu der naheliegenden Vermutung, dafs die Löslichkeitskurve für jedes Flüssigkeitspaar eine geschlossene Kurve ist und dafs also stets zwei kritische Lösungstemperaturen existieren, eine obere und eine untere. Innerhalb dieser geschlossenen Kurve befindet sich das Gebiet des zweiphasigen Systems.

Fig. 246.

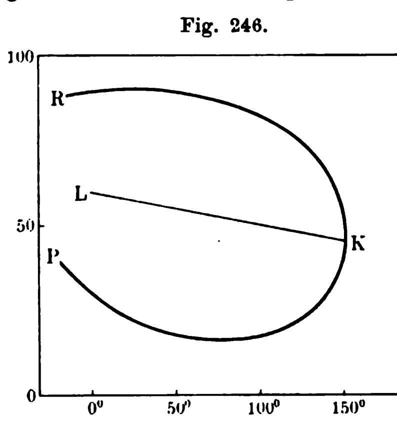
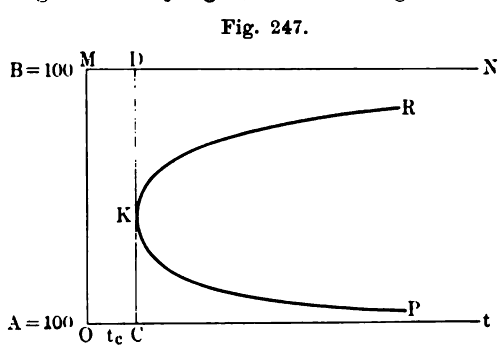


Fig. 247.



Eine solche geschlossene Kurve ist zuerst von Bruni (1899) realisiert worden, aber nicht mit zwei, sondern mit drei Flüssigkeiten. Er fügte zu dem von Rothmund entdeckten Flüssigkeitspaar Wasser und Methyläthylketon etwa 1,5 Proz. Äthylalkohol hinzu. Über 148° und unter 16° sind die Mischungen völlig homogen. Ein zweiter Fall ist von Hudson (1904) untersucht worden; es sind die Mischungen von Nikotin und Wasser, wobei möglicherweise ein sich bildendes Hydrat

die Rolle der dritten Flüssigkeit in dem obigen Beispiel übernimmt. Die Resultate sind in Fig. 248 dargestellt; auf OM ist der Prozentgehalt an Nikotin angegeben. Oberhalb 210° und unterhalb 60° sind die beiden Flüssigkeiten in allen Verhältnissen mischbar. Innerhalb der geschlossenen Kurve $KPLQK$ haben wir überall zwei Schichten. Bei 90° sind die beiden gesättigten Lösungen gleich schwer; über 90° ist die Lösung von Wasser in Nikotin leichter als die Lösung von Nikotin in Wasser, unterhalb 90° ist die Wasserschicht die leichtere.

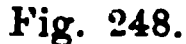
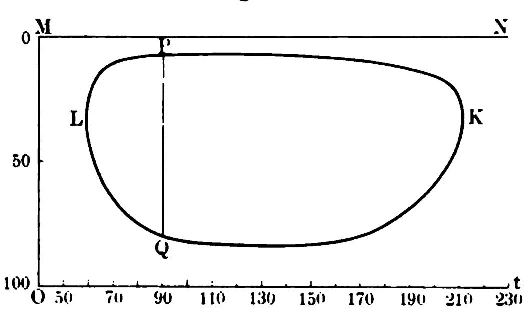


Fig. 248.



In dem Gebiete $PKQP$ befindet sich das Nikotin oben, in dem Gebiete $PLQP$ befindet es sich unten. Wird das System von einer höheren Temperatur abgekühlt, so findet bei 90° ein Platzwechsel der beiden Schichten statt.

Der äufsere **Druck** wirkt auf die Lage der kritischen Lösungstemperatur. Van der Lee hat für Mischungen von Phenol und Wasser gezeigt, dafs diese Temperatur in Übereinstimmung mit der Theorie bei steigendem Druck ebenfalls steigt.

Im nächsten Paragraphen werden wir noch weitere Arbeiten über Flüssigkeitsgemische im Zusammenhang mit der Frage des Dampfdruckes derselben kennen lernen.

§ 11. Spannung und Zusammensetzung des Dampfes und Siedetemperatur von Flüssigkeitsgemischen. In § 9 haben wir die Eigenschaften des Dampfes von Lösungen nicht flüchtiger (fester) Körper und im vorigen Paragraphen die Lösungen und Mischungen von Flüssigkeiten besprochen. Wir gehen nun über zur Betrachtung des Dampfes dieser Lösungen und Mischungen. Im Vergleich mit dem Dampf von Lösungen nicht flüchtiger Stoffe tritt hier der Umstand auf, dafs der Dampf aus zwei Komponenten besteht, so dafs aufser der Frage nach der Dampfspannung auch noch die Frage nach der Zusammensetzung oder nach der Konzentration des Dampfes entsteht.

Die drei Fälle, die bei der Berührung von Flüssigkeiten möglich sind, und die wir im vorigen Paragraphen anführten, wollen wir in etwas anderer Reihenfolge nochmals wiederholen.

Erster Fall: die Flüssigkeiten lösen sich unmerklich (Wasser und Öl).

Zweiter Fall: es entstehen zwei gesättigte Lösungen (Wasser und Äther).

Dritter Fall: die Flüssigkeiten mischen sich in allen Verhältnissen (Wasser und Äthylalkohol); hierher gehören offenbar auch die ungesättigten Lösungen.

Über den Flüssigkeiten soll sich nun noch Dampf befinden. In den ersten zwei Fällen haben wir dreiphasige Systeme mit zwei Komponenten, also monovariante Systeme; von den drei Gröfsen: Druck, Temperatur und Konzentration kann nur eine beliebig gewählt werden. Im dritten Falle haben wir zwei Phasen mit zwei Komponenten; also ist das System ein divariantes und von jenen drei Gröfsen können zwei beliebig gewählt werden.

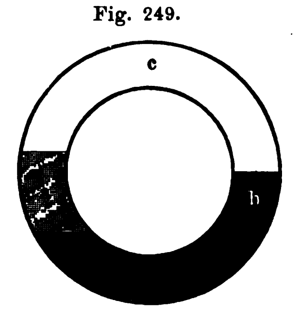
Mit der Frage der Dampfspannung von Flüssigkeitsgemischen befafsten sich vor Konowalow (1881), welcher die wichtigste der hierher gehörigen Untersuchungen ausführte, hauptsächlich Magnus, Regnault und Wüllner; nach Konowalow sind zahlreiche Untersuchungen erschienen, deren Autoren wir weiter unten nennen werden.

Für Gemische der ersten Art fand Regnault, dafs die Dampfspannung gleich ist der Summe der Dampfspannungen der beiden sich nicht vermischenden Flüssigkeiten; er untersuchte Gemische von H_2O mit CS_2, von H_2O mit CCl_4 und von H_2O mit Benzol und fand das Gesetz etwa in demselben Mafse bestätigt, wie das Daltonsche Gesetz für Gase, mit dem es ja auch eigentlich identisch ist (S. 768). Was die weiteren Untersuchungen Regnaults betrifft, wollen wir gleich erwähnen, dafs er von Gemischen der zweiten Art nur ein Gemisch von Wasser mit Äther untersuchte; er fand, dafs die Dampfspannung p des Gemisches nur wenig von der Dampfspannung des reinen Äthers abweicht. Für Gemische der dritten Art fand er, dafs p zwischen den Dampfspannungen p_1 und p_2 der Bestandteile liegt. Kompliziertere Beziehungen fand Wüllner, welcher bewies, dafs p sehr häufig gröfser als p_1 und p_2 ist; Roscoe dagegen entdeckte, dafs für ein Gemisch von Wasser mit Ameisensäure p im Gegenteil kleiner ist als p_1 und p_2.

Wir wollen nun die Gemische zweiter Art genauer betrachten und es sei nochmals hervorgehoben, dafs wir es hier nur mit je zwei gesättigten Lösungen zu thun haben. Konowalow (1881) hat in einer vorzüglichen Untersuchung zuerst solche Lösungen genauer studiert und das folgende Gesetz aufgestellt:

Die Dampfspannung der beiden gesättigten Lösungen ist die gleiche, obgleich die Zusammensetzung der Lösungen eine völlig verschiedene ist. So kann bei Mischungen von Wasser und Äther die eine Lösung aus Wasser mit 10 Proz. Äther, die andere aus Äther mit 3 Proz. Wasser bestehen.

Fig. 249.



Dafs die Dampfspannungen der beiden Lösungen einander gleich sein müssen, läfst sich übrigens auf folgende Weise beweisen. Stellen wir uns eine ringförmig zusammengebogene Röhre (Fig. 249) vor, welche in *a* und *b* die beiden gesättigten Lösungen enthält. Die Dampfspannung in *c* mufs offenbar über *a* und über *b* die gleiche sein, denn im entgegengesetzten Falle fände eine kontinuierliche Destillation statt und könnten wir ein Perpetuum mobile konstruieren. Eine ähnliche Betrachtung hatten wir bereits S. 867 angestellt.

Eine Einwendung von Cantor gegen das Gesetz von Konowalow ist von Zawidski (1900, S. 158 der in der Litteratur angegebenen Arbeit) zurückgewiesen worden.

Es dürfte nicht überflüssig sein, hervorzuheben, dafs der Dampfdruck, den wir hier betrachten, unabhängig ist von dem Verhältnis, in welchem die beiden Flüssigkeiten miteinander gemischt sind, d. h. also von den Quantitäten A und B in den Formeln (67, f) und (67, g), S. 925, vorausgesetzt nur, dafs A_1 und B_1 gröfser als Null sind, dafs also das System ein dreiphasiges ist. Wie wir sahen, sind nur die relativen Mengen der beiden flüssigen Phasen, nicht aber ihre Zusammensetzung von den Gröfsen A und B abhängig; der gleichen Zusammensetzung (gesättigt!) entspricht selbstverständlich auch der gleiche Dampfdruck und die gleiche Zusammensetzung des Dampfdruckes. Diese Verhältnisse sind in anschaulicher Weise wohl zuerst von Ostwald (1897) klargestellt worden.

Der Dampfdruck der gesättigten Lösung ist stets kleiner als die Summe der Dampfdrucke der beiden Flüssigkeiten und liegt näher zu demjenigen der flüchtigeren Substanz. Dies wurde, wie oben erwähnt, von Regnault für Äther—Wasser gefunden und von Konowalow für Isobutylalkohol—Wasser bestätigt. Weitere zahlreiche Beispiele sind von Lehfeldt untersucht worden, z. B. Phenol—Wasser, Anilin—Wasser, Alkohol—Toluol.

Die Frage nach der Zusammensetzung des Dampfes der beiden gesättigten Lösungen ist zuerst von Kuenen und Robson (1899) in einer interessanten Arbeit untersucht worden. Sie unterscheiden vier Fälle, welche in den Fig. 250 bis 253 graphisch dargestellt sind. Hier sind, ebenso wie in den Fig. 244 bis 248, längs Ot die Tem-

peratur t, längs OM die relativen Quantitäten der beiden Flüssigkeiten in dem Gesamtsystem abgelegt. Der erste Fall, Fig. 250, entspricht Fig. 245, S. 926; RKP ist die Lösungskurve, OC die kritische Lösungstemperatur, K der kritische Punkt. Die den verschiedenen t entsprechende Zusammensetzung des Dampfes ist durch die Kurve ab dargestellt, welche aufserhalb RKP liegt: der Dampf enthält also von der einen Komponente noch weniger als die gesättigte Lösung dieser Komponente in der anderen Flüssigkeit. Bei der kritischen Temperatur endet die Dampfkurve, denn bei höherer Temperatur sind alle Mischungen möglich und jeder entspricht eine spezielle Zusammensetzung des Dampfes. Bei dem zweiten Fall (Fig. 251) liegt die Dampfkurve innerhalb der Lösungskurve und zeigt die Eigentümlichkeit, dafs sie gerade im kritischen Punkte K endet; hier haben also Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung. Hierher gehören Gemische von Methylalkohol oder Äthylalkohol mit Schwefelkohlenstoff und von Phenol oder Anilin mit Wasser.

Fig. 250.

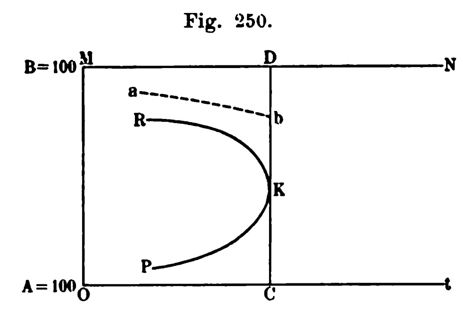
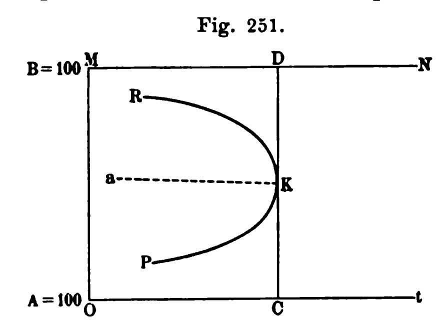
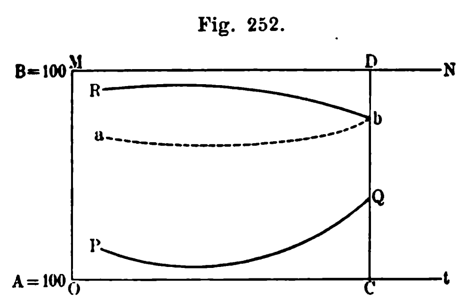


Fig. 251.



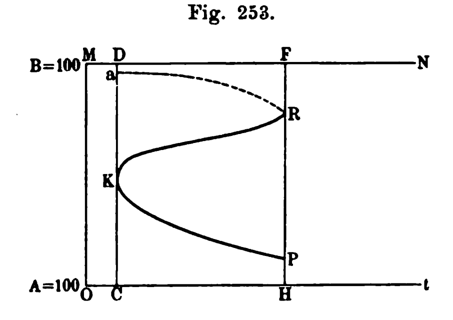
Sehr interessant ist der dritte Fall (Fig. 252), wo bei einer gewissen Temperatur OC der Dampf und eine der beiden Lösungen ihren kritischen Punkt b haben, d. h. identisch werden, so dafs oberhalb dieser Temperatur das System zweiphasig wird. Hierher gehört nun die Mischung von Äther und Wasser (S. 927), für welche somit eine kritische Lösungstemperatur (Treffpunkt der Kurven PQ und Rb) gar nicht existiert. Bei $OC = 201^0$ verschwindet die eine von den beiden flüssigen Phasen. Die Dampfkurve liegt innerhalb der Lösungskurve.

Fig. 252.



Der vierte Fall (Fig. 253) unterscheidet sich wesentlich von dem dritten darin, dafs die Dampfkurve aR aufserhalb der Lösungskurve liegt. Hierher gehören Mischungen von Äthan mit Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und normalem Butylalkohol. Vermutlich gehören hierher auch die Gemische, welche eine untere kritische Lösungstemperatur besitzen. Das System ist nur innerhalb der Kurve RKP dreiphasig.

Fig. 253.



Wir gehen nun über zur Betrachtung der dritten Art von Flüssigkeitsgemischen, welche zusammen mit dem Dampf ein zweiphasiges System bilden. Hierher gehören die Flüssigkeitspaare, die sich in beliebigen Verhältnissen mischen, also auch die der zweiten Art oberhalb der kritischen Lösungstemperatur. Ferner gehören hierher die ungesättigten Lösungen, denn das Charakteristische liegt offenbar darin, dafs wir nur eine flüssige Phase aus zwei flüchtigen Komponenten haben, wobei das Mengenverhältnis der beiden Komponenten variabel ist. Sowohl für Mischungen als auch für ungesättigte Lösungen wollen wir den Ausdruck „Konzentration" gebrauchen als Charakteristikum des Mengenverhältnisses dieser beiden Komponenten. Da von den drei Gröfsen: Konzentration, Druck p und Temperatur t zwei beliebig gewählt werden können, so können hier drei verschiedene Fragen aufgeworfen werden.

Die erste Frage lautet: wie ändert sich für eine Mischung von gegebener Konzentration die Dampfspannung als Funktion der Temperatur? Es seien p_A, p_B und p_{AB} die Dampfspannungen der Komponenten und des Gemisches; ferner sei $\mu = p_{AB} : (p_A + p_B)$. Versuche von Wüllner und Konowalow haben gezeigt, dafs für Gemische von Wasser mit Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol die Gröfse μ fast vollkommen konstant, d. h. von der Temperatur unabhängig ist. So ist z. B. für 1 Wasser + 8 Äthylalkohol $\mu = 0{,}68$; für 1 Wasser + 1 Alkohol $\mu = 0{,}59$. Für Mischungen von Wasser mit Säuren ist aber μ von der Temperatur abhängig. Für Mischungen im Verhältnis 1 zu 1 ist z. B.

bei	Ameisensäure			Essigsäure			Propionsäure			Buttersäure		
t	17°	bis	65.2°	16,5°	bis	100°	16°	bis	99,5°	15°	bis	99°
μ	0,28	„	0.42	0,45	„	0,61	0,63	„	0,79	0,75	„	0,89.

Die Variation von μ ist in allen vier Fällen fast die gleiche.

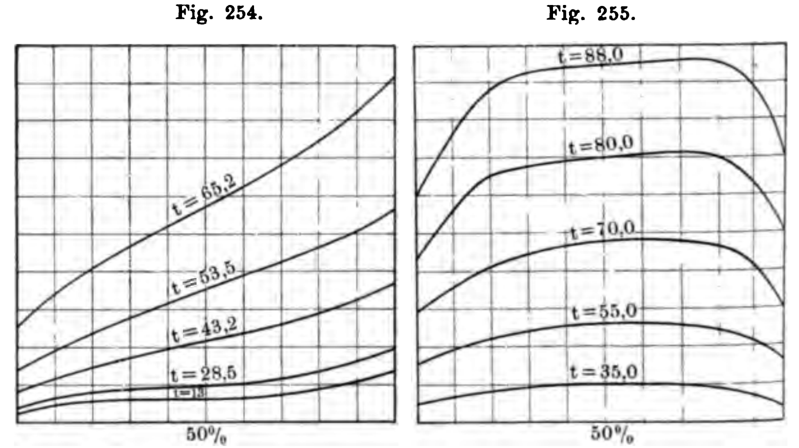
Die zweite Frage ist: wie ändert sich bei gegebener Temperatur die Dampfspannung in Abhängigkeit von der Konzentration?

Endlich können wir noch die dritte Frage stellen: wie ändert sich bei gegebenem Druck die Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration, oder was offenbar auf dasselbe herauskommt: wie hängt die Siedetemperatur der Mischung bei gegebenem Druck von der Konzentration ab?

Zu diesen Fragen kommt nun noch eine weitere, ganz besonders interessante hinzu, nämlich die Frage nach der jeweiligen Zusammensetzung (Konzentration) des Dampfes.

Wir müssen uns hier mit dem Wichtigsten begnügen und wollen zuerst die grundlegenden Arbeiten von Konowalow besprechen, sodann uns mit der Frage nach der Konzentration des Dampfes beschäftigen und zuletzt die Resultate einiger neuerer Arbeiten erwähnen.

Fig. 254. Fig. 255.



Konowalow (1881) hat Mischungen von Wasser mit Alkoholen und Säuren untersucht. In den Fig. 254 bis 256 sind einige seiner Resultate graphisch dargestellt. Die Ordinaten sind hier die Dampfspannungen p des Gemisches bei der auf jeder einzelnen Kurve angegebenen Temperatur; die Abscissen geben den Prozentgehalt (dem Gewicht nach) der im Gemisch enthaltenen, mit Wasser vermischten Substanz an, so dafs die Ordinate des linken Endes der Kurve die Dampfspannung p_1 des reinen Wassers, die Ordinate des rechten Endes dagegen die Dampfspannung p_2 der reinen Substanz, welche zum Wasser hinzugefügt wurde, darstellt.

Konowalow unterscheidet nun drei Typen von Kurven.

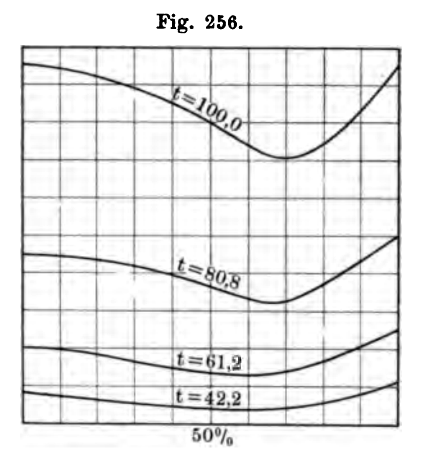
A. Die Dampfspannung p liegt bei allen Konzentrationen zwischen p_1 und p_2. Hierher gehören die Gemische von Methylalkohol (Fig. 254), Äthylalkohol, Essigsäure und Propionsäure mit Wasser.

B. Die Dampfspannung p ist gröfser als p_1 und gröfser als p_2. Hierher gehören die Gemische von Propylalkohol (Fig. 255), Isobutylalkohol und Buttersäure mit Wasser. Für ein bestimmtes Gemisch ist p ein Maximum.

C. Die Dampfspannung p ist geringer als p_1 und geringer als p_2. Das einzige von Konowalow gefundene Beispiel hierfür ist ein Gemisch von Ameisensäure mit Wasser (Fig. 256). Für ein bestimmtes Gemisch ist p ein Minimum.

Es ist leicht einzusehen, dafs, wenn für $t = Const$ die Kurven für den Druck p gefunden sind, sich auch sofort für $p = Const$ die Kurven für die Temperatur t, d. h. also die Siedekurven, konstruieren lassen. Denken wir uns in jeder der drei Fig. 254 bis 256 eine der Abscissenachse parallele Gerade $p = Const$ gezogen, so sehen wir sofort, wie sich bei konstantem Druck die Temperaturen in Abhängigkeit von den Konzentrationen ändern müssen. Gehen wir von links nach rechts, so wird im ersten Fall (Fig. 254) t beständig sinken. Die Siedekurven haben also weder Maxima noch Minima, sondern verlaufen von rechts oben nach links unten. Im zweiten Fall (Fig. 255) wird t offenbar ein Minimum, im dritten Fall (Fig. 256) ein Maximum besitzen. Die Siedekurven haben also eine Form, welche ihrem allgemeinen Charakter nach der Form der entsprechenden Dampfdruckkurven entgegengesetzt ist.

Fig. 256.



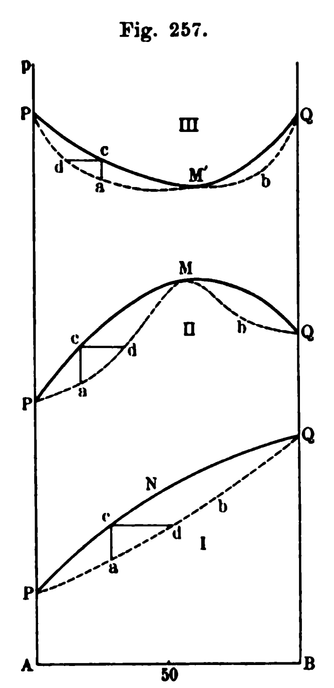
Konowalow hat auch die Frage nach der Zusammensetzung des Dampfes wenigstens teilweise untersucht und einen wichtigen Satz aufgestellt, der gegenwärtig als der Satz von Gibbs und Konowalow bezeichnet wird, da es sich herausstellte, dafs jener Satz in den Untersuchungen von Gibbs bereits enthalten war.

Satz von Gibbs und Konowalow: Wenn die Dampfspannung (oder Siedetemperatur) als Funktion der Konzentration bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum oder Minimum aufweist, so ist bei dieser Konzentration die Zusammensetzung des Dampfes identisch mit derjenigen der Flüssigkeit.

Bei anderen Konzentrationen sind die Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf verschieden. Die betreffenden Verhältnisse werden in ausgezeichneter Weise graphisch durch die von Duhem

(1902) eingeführten Taukurven (ligne de rosée) erläutert. Es seien (Fig. 257) PNQ, PMQ und $PM'Q$ die drei Kurven des Dampfdruckes p, welche den drei Fig. 254 bis 256 entsprechen. Die Abscissen sind hier die Konzentrationen der Flüssigkeit, und zwar wollen wir uns die letzteren ausgedrückt denken durch das mit 100 multiplizierte Verhältnis der Anzahl von Grammmolekeln der beiden Komponenten. Wir können nun aber den Dampfdruck p auch als Funktion der Konzentration des Dampfes betrachten. Die den verschiedenen möglichen Systemen entsprechenden Punkte werden dadurch seitwärts verschoben und es entstehen die drei neuen Kurven $PabQ$, die Taukurven. Dieselben gehen offenbar durch P und Q und aufserdem, nach dem Satz von Gibbs und Konowalow, durch die Maximum- und Minimumpunkte M und M'. Duhem hat gezeigt, dafs die Taukurve stets unterhalb der Druckkurve gelegen ist. Die Punkte c und d entsprechen demselben System, dessen Dampfdruck durch die Ordinaten dieser beiden Punkte gegeben ist. Wenn wir aber zwei verschiedene Systeme so auswählen, dafs die Zusammensetzung der Flüssigkeit in dem einen System gleich ist der Zusammensetzung des Dampfes in dem zweiten, so ist, wie Duhem gezeigt hat, der Dampfdruck in dem ersten System stets gröfser als in dem zweiten (der Punkt a liegt stets unterhalb des Punktes c).

Fig. 257.



Im engsten Zusammhange mit dem soeben Besprochenen steht die praktisch äufserst wichtige Frage über die Destillation von binären Gemischen. Aus der Fig. 257 ersieht man die Zusammensetzung des Dampfes und kann daher sofort für jeden speziellen Fall entscheiden, zu welchem Resultat die fortgesetzte Destillation eines Gemisches führen mufs.

I. Kurve PNQ (Fig. 257). Der Dampf enthält mehr von der flüchtigeren Substanz B als die Flüssigkeit. Bei konstant gehaltener Temperatur wird der Dampfdruck immer geringer, bei konstantem Druck steigt die Siedetemperatur immer höher, bis zuletzt nur die weniger flüchtige Komponente A übrig bleibt. Bei fraktionierter Destillation wird das Destillat immer reicher an der flüchtigeren Komponente B.

II. Kurve *PMQ*. Der Dampfdruck hat ein Maximum, die Siedetemperatur ein Minimum. Je nach der Konzentration hat man zwei Fälle zu unterscheiden.

1. Bogen *PM*; die Mischung enthält mehr *A* als im Punkte *M*. Der Dampf enthält mehr *B* als die Mischung und es bleibt zuletzt die Komponente *A*.

2. Bogen *MQ*; der Dampf enthält mehr *A* als die Mischung und es bleibt zuletzt die Komponente *B*.

Der Siedepunkt steigt in beiden Fällen, wenn die Destillation bei konstantem Druck vor sich geht. Die dem Punkt *M* entsprechende Mischung verdampft unverändert bei minimalem Siedepunkt, doch hat die Erscheinung einen labilen Charakter, wie man sofort einsieht. Bei fraktionierter Destillation erhält man zuletzt als Destillat die dem Punkt *M* entsprechende Mischung mit minimaler Siedetemperatur. Holley (1902) hat eine gröſsere Anzahl derartiger Mischungen aufgefunden. Noyes und Warfel (1901) haben die interessante Entdeckung gemacht, daſs die Mischung von 96 Gewichtsprozenten Äthylalkohol mit 4 Proz. Wasser eine minimale Siedetemperatur 78,174° besitzt, während der reine Alkohol bei 78,300° siedet. Durch fraktionierte Destillation einer mehr Wasser enthaltenden Mischung könnte man also kein Destillat erhalten, das mehr als 96 Proz. Alkohol enthält.

III. Kurve *PM'Q*. Der Dampfdruck hat ein Minimum, die Siedetemperatur ein Maximum. Man sieht sofort, daſs die Konzentration der Mischung in allen Fällen sich während der Verdampfung derjenigen nähert, welche dem Punkte *M'* entspricht. Ist dieser Punkt erreicht, so verdampft die Flüssigkeit ohne Änderung der Konzentration. Die Siedetemperatur ist hierbei die maximale. Die Zusammensetzung der unverändert verdampfenden Flüssigkeit hängt aber von dem gegebenen äuſseren Druck p ab. Für Mischungen von HCl und Wasser erhält man z. B. bei $p = 5$ cm Quecksilberhöhe ein konstantes Destillat, welches 23,2 Proz. HCl, dagegen bei $p = 250$ cm nur noch 18 Proz. HCl enthält.

Von den zahlreichen Untersuchungen über die Dampfspannung von Mischungen erwähnen wir noch die von Young, v. Laar, Kuenen, Kohnstamm, Caubet, Schreinemakers und Saposhnikow. Young fand eine Reihe von Mischungen (z. B. Chlorbenzol und Brombenzol), für welche die Druckkurve (*PNQ* in Fig. 257) eine gerade Linie ist; v. Laar (1904) untersuchte das Gemisch Jod + Brom; Saposhnikow das Gemisch $NHO_3 + H_2SO_4$.

Wir gehen nun zu der Frage nach der Zusammensetzung des Dampfes über. Diese Frage wurde theoretisch von Planck, Nernst, Duhem und Margules behandelt. Wir wollen zuerst die von Planck gegebene Formel ableiten, welche aber nur für verdünnte Lösungen einer Flüssigkeit *B* in einer Flüssigkeit *A* gültig ist.

Nehmen wir an, es befänden sich in der Lösung n_0 Grammmoleküle der Flüssigkeit A und n_1 Grammmoleküle der Flüssigkeit B: im Dampfe seien die entsprechenden Zahlen n'_0 und n'_1; es seien ferner n_1 und n'_1 klein im Verhältnis zu n_0 und n'_0. Die Konzentrationen sind:

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1} \qquad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \qquad h'_0 = \frac{n'_0}{n'_0 + n'_1} \qquad h'_1 = \frac{n'_1}{n'_0 - n'_1}.$$

Mögliche Änderungen sind:

1. Der Übergang eines Grammmoleküls der Substanz A aus der Lösung in den dampfförmigen Zustand. In diesem Falle ist

$$\nu_0 = -1 \qquad \nu_1 = 0 \qquad \nu'_0 = +1 \qquad \nu'_1 = 0.$$

Die Formel (11), S. 886, ergiebt

$$lg\,\frac{h'_0}{h_0} = lg\,K(p, T) \quad \ldots\ldots \quad (68)$$

2. Der Übergang eines Grammmoleküls der Substanz B aus der Lösung in den dampfförmigen Zustand. In diesem Falle ist:

$$\nu_0 = 0 \qquad \nu_1 = -1 \qquad \nu'_0 = 0 \qquad \nu'_1 = +1;$$

hieraus ergiebt sich

$$lg\,\frac{h'_1}{h_1} = lg\,K(p, T) \quad \ldots\ldots \quad (68, a)$$

Wenden wir uns der Formel (68) zu. Wir haben

$$lg\,\frac{h'_0}{h_0} = lg\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) - lg\left(1 + \frac{n'_1}{n'_0}\right) = \frac{n_1}{n_0} - \frac{n'_1}{n'_0};$$

diese Differenz weicht wenig von $h_1 - h'_1$ ab, so dafs man schreiben kann:

$$h_1 - h'_1 = lg\,K(p, T) \quad \ldots\ldots \quad (68, b)$$

Es sei p_0 der Dampfdruck über der reinen Flüssigkeit A; wir haben dann:

$$h_1 - h'_1 = lg\,K(p, T) = lg\,K(p_0, T) + (p - p_0)\,\frac{\partial\, lg\,K(p_0, T)}{\partial p}.$$

Für das reine Lösungsmittel B ist offenbar $h_1 = h'_1 = 0$ und $p = p_0$; folglich ist $lg\,K(p_0, T) = 0$. Auf diese Weise erhalten wir

$$h_1 - h'_1 = (p - p_0)\,\frac{\partial\, lg\,K(p_0\, T)}{\partial p}.$$

Die Formel (18), S. 888, ergiebt:

$$h_1 - h'_1 = -(p - p_0)\,\frac{s}{HT} \quad \ldots\ldots \quad (68, c)$$

wo s die Änderung des Volumens ist, welche bei diesem Übergang, auf welchen sich die zu untersuchende Formel (68) bezieht, stattfindet.

Offenbar kann man s dem Volumen eines Grammmoleküls des Dampfes der Flüssigkeit A gleichsetzen. Wir können die Gleichung $p_0 s = HT$ als gültig annehmen; in diesem Falle ergiebt (68, c)

$$h_1 - h_1' = \frac{p_0 - p}{p_0} \quad \ldots \ldots \quad (69)$$

In dieser Formel sind h_1 und h_1' die Konzentrationen der gelösten Substanz B in der verdünnten Lösung und im Dampfe; p_0 ist die Dampfspannung der Flüssigkeit A und p die Dampfspannung der Lösung. Die Formel (69) zeigt, daſs die Differenzen $h_1 - h_1'$ und $p_0 - p$ stets dasselbe Vorzeichen haben, was sich leicht in Worten formulieren läſst. Winkelmann (1890) untersuchte die Zusammensetzung der Dämpfe eines Gemisches von Propylalkohol und Wasser und fand eine befriedigende Übereinstimmung mit der Formel (69) von Planck.

Wir können der Planckschen Formel (69) eine veränderte Gestalt geben, wenn wir die Partialdrucke π_0 und π_1 der Komponenten A und B einführen; es ist der Dampfdruck der Lösung

$$p = \pi_0 + \pi_1 \quad \ldots \ldots \quad (69, a)$$

Wenn wir für unseren Fall die Raoultsche Formel (58), S. 913, anwenden, so müssen wir in derselben jetzt p_0 statt p und π_0 statt p' setzen. Wir erhalten

$$h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{p_0 - \pi_0}{p_0} \quad \ldots \quad (69, b)$$

Nun giebt (69)

$$h_1' = \frac{p - p_0}{p_0} + \frac{p_0 - \pi_0}{p_0} = \frac{p - \pi_0}{p_0} \quad \ldots \quad (69, c)$$

Setzt man aber in (69) $h_1 = n_1 : (n_0 + n_1)$, so erhält man:

$$h_1' = \frac{p - p_0}{p_0} + \frac{n_1}{n_0 + n_1} = \frac{p(n_0 + n_1) - p_0 n_0}{p_0(n_0 + n_1)} \quad (69, d)$$

Nernst (1891) hat eine etwas abweichende Formel entwickelt, indem er voraussetzte, daſs nur die flüssige, nicht aber die dampfförmige Phase eine sehr verdünnte Lösung darstelle. Seine Formel lautet:

$$h_1' = \frac{\pi_1}{p} \quad \ldots \ldots \quad (70)$$

Hier ist, wie oben, h_1' die Konzentration und π_1 der Partialdruck des gelösten Stoffes B im Dampf, p der gesamte Dampfdruck, der gleich $\pi_0 + \pi_1$ ist, siehe (69, a). Es ist also

$$h_1' = \frac{p - \pi_0}{p} \quad \ldots \ldots \quad (70, a)$$

Vergleicht man dies mit (69, c), so sieht man, dafs hier p statt p_0 steht. Für **sehr** verdünnte Lösungen ist der Unterschied verschwindend klein. Statt (69, d) erhalten wir jetzt

$$h_1' = \frac{p(n_0 + n_1) - p_0 n_0}{p(n_0 + n_1)} \quad \ldots \quad (70, b)$$

und statt (69)

$$h_1 - h_1' = \frac{p_0 - p}{p_0} \frac{\pi_0}{p} \quad \ldots\ldots \quad (70, c)$$

Gerber (1892) hat die Formeln von Planck und Nernst für eine Reihe von Mischungen geprüft und gefunden, dafs der Gültigkeitsbereich der zweiten Formel gröfser ist als der der ersten.

Für beliebige Mischungen (also nicht nur für verdünnte Lösungen) hat zuerst Duhem (1887) und später Margules (1895) eine wichtige Formel aufgestellt. Da die Komponenten A und B jetzt die gleiche Rolle spielen, führen wir statt der Zeichen 0 und 1 die Zeichen 1 und 2 ein. Es seien also h_1 und h_2 die Konzentrationen der Komponenten in der flüssigen Phase; ferner seien π_1 und π_2 die Partialdrucke der Komponenten in der dampfförmigen Phase. Die interessante Formel von Duhem und Margules lautet:

$$\frac{h_1}{\pi_1} \frac{\partial \pi_1}{\partial h_1} = \frac{h_2}{\pi_2} \frac{\partial \pi_2}{\partial h_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (71)$$

oder

$$\frac{\partial \lg \pi_1}{\partial \lg h_1} = \frac{\partial \lg \pi_2}{\partial \lg h_2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (71, a)$$

Hier ist offenbar

$$h_1 + h_2 = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (71, b)$$

so dafs man auch schreiben kann

$$\frac{h_1}{\pi_1} \frac{\partial \pi_1}{\partial h_1} = - \frac{1 - h_1}{\pi_2} \frac{\partial \pi_2}{\partial h_1} \quad \ldots\ldots \quad (71, c)$$

Margules hat die Formel (71) eingehend untersucht und allgemeine Ausdrücke für die Partialdrucke π_1 und π_2 als Funktionen von h_1 aufgestellt; auf diese Untersuchungen können wir hier nicht eingehen. In besonders einfachen Fällen erhält man folgende Formel:

$$\frac{\dfrac{\pi_1}{\pi_2}}{\dfrac{h_1}{1 - h_1}} = \frac{p_1}{p_2} = Const. \quad \ldots\ldots \quad (71, d)$$

Hier sind p_1 und p_2 die Dampfspannungen der reinen Flüssigkeiten A und B. Nach dieser Formel wäre also das Verhältnis der Konzentration in der Dampfphase zu demjenigen in der flüssigen Phase eine konstante Gröfse.

Zawidski hat die Formel von Duhem und Margules an 13 Gemischen geprüft und ihre Gültigkeit bewiesen, und zwar sowohl für Flüssigkeiten mit normalem, als auch für solche mit anormalem Dampfdruck. In zwei Fällen (Benzol mit Äthylenchlorid und Propylenbromid mit Äthylenbromid) wurde die Formel (71, d) bestätigt.

Weitere hierher gehörige theoretische oder experimentelle Untersuchungen rühren von Lehfeldt, Dolezalek, Luther, Gahl und anderen her.

Wenn das Studium von Mischungen zweier Flüssigkeiten bereits auf grofse theoretische und experimentelle Schwierigkeiten stöfst, so läfst sich denken, dafs diese Schwierigkeiten bei Mischungen dreier Flüssigkeiten noch aufserordentlich anwachsen müssen. Von älteren Untersuchungen wären die von Duclaux, Traube und Neuberg, Pfeiffer, Bancroft, Crismer und Linebarger zu nennen.

Eine tiefgehende theoretische Untersuchung von „ternären" Gemischen ist zuerst von Ostwald (1900) ausgeführt worden. Sodann hat Schreinemakers in einer grofsen Reihe von Abhandlungen die ternären Gemische theoretisch und experimentell studiert. Vollständig durchgearbeitet wurden von ihm die drei Gemische: Wasser + Phenol + Anilin, Wasser + Aceton + Phenol und Benzol + Tetrachlorkohlenstoff + Äthylalkohol.

Wir haben in diesem Paragraphen vorausgesetzt, dafs die Mischung aus zwei flüssigen Komponenten besteht. Es ist nun in letzter Zeit von verschiedenen Forschern gezeigt worden, dafs sich die allgemeine Theorie auch auf Mischungen fester Körper, also auf feste Lösungen, isomorphe Salzmischungen u. s. w. ausdehnen läfst. Hier wären die Arbeiten von Roozeboom (1900), Hollmann (1901), Meyerhoffer (1903), welcher den Begriff der „Reifkurve" (analog der Taukurve, S. 936) einführte, und Speranski (1903 und 1905) zu nennen.

§ 12. Erstarren von Lösungen. Kryoskopie. Gelöste Stoffe erniedrigen den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher fest gewordenes Lösungsmittel (z. B. Eis) sich im Gleichgewichte befindet mit der flüssigen Lösung, liegt tiefer als der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Das Studium und die Anwendung dieser Erscheinung bildet den Gegenstand der Kryoskopie. Das Grundgesetz, welchem diese Erscheinung folgt, wurde bereits von Blagden (1788) entdeckt, welcher nachwies, dafs die Erniedrigung Δt_1 des Gefrierpunktes der Menge m der gelösten Substanz proportional ist; sind zwei Substanzen gelöst, so ist die Erniedrigung Δt_1 gleich der Summe der Erniedrigungen, welche von jeder von den gelösten Substanzen getrennt bewirkt wird. In einigen Fällen bemerkte Blagden übrigens Abweichungen vom Proportio-

nalitätsgesetz. Die Arbeit von Blagden geriet jedoch in Vergessenheit und erst im Jahre 1871 lenkte Coppet die Aufmerksamkeit der Forscher von neuem auf dieselbe, nachdem Rüdorff (1861), dem die Arbeit von Blagden unbekannt war, das Blagdensche Gesetz, dafs die Temperaturerniedrigung Δt_1 der Menge m der gelösten Substanz proportional ist, von neuem entdeckt hatte. Rüdorff fand ferner, dafs bei dem Auflösen gewisser wasserfreier Salze in Wasser sich nur in dem Falle eine Proportionalität zwischen Δt_1 und m ergiebt, wenn man annimmt, dafs sich in der Lösung bestimmte Hydrate (z. B. $CaCl_2 . 6 H_2O$) bilden, und wenn man für m die Anzahl der Gewichtsteile des in 100 Gewichtsteilen Wasser gelösten Hydrates setzt, d. h. wenn man in Betracht zieht, dafs bei dem weiteren Hinzufügen von wasserfreiem Salz die Wassermenge, welche die Rolle des freien Lösungsmittels spielt, abnimmt. Coppet (1871) bestätigte die Hauptschlüsse Rüdorffs; er führte zuerst den Begriff „der molekularen Erniedrigung" ein und verglich miteinander die Erniedrigungen, welche durch verschiedene Substanzen bewirkt werden, von denen nicht gleiche Gewichtsmengen, sondern den Molekulargewichten dieser Substanzen proportionale Gewichtsmengen genommen waren. Er fand, dafs die molekulare Erniedrigung, z. B. die von einem Grammmolekül Substanz in 100 Teilen Wasser bewirkte Erniedrigung, für chemisch ähnliche Salze, ungefähr die gleiche ist.

Raoult (1882 bis 1884) ging weiter als seine Vorgänger, insofern er die Gesetze der zu betrachtenden Erscheinung genauer präzisierte, wie er auch als Erster die Gesetze feststellte, welche sich auf die durch die gelösten Substanzen bewirkte Erniedrigung des Dampfdruckes beziehen. Auch in diesem Falle untersuchte er in erster Linie nichtwässerige Lösungen, von den wässerigen Lösungen aber die Lösungen von Nichtelektrolyten. Vor allem bestätigte er, dafs die molekulare Erniedrigung von der Natur der gelösten Substanz unabhängig, jedoch für verschiedene Lösungsmittel verschieden ist. Wir führen hier die Zahlen an, welche er für die von 1 Grammmolekül Substanz in 100 g des Lösungsmittels bewirkten Erniedrigungen σ gab; für Wasser erhält man zwei Zahlen: gegen 18,6 für Lösungen von Alkohol, Glycerin, Zucker, Phenol, Äther, Anilin, Ameisensäure, Oxalsäure und Weinsäure u. s. w.; gegen 37 für Elektrolyte, wie $NaCl$, NH_4Cl, KCl, HNO_3, KCN, KOH, Phosphorsäure und Arsensäure u. s. w.

Lösungsmittel	σ	Lösungsmittel	σ
Wasser	37° und 18,6°	Benzol	49°
Ameisensäure	28°	Nitrobenzol	70,5°
Essigsäure	39°	Äthylenbromid	117°

Es versteht sich, dafs diese Zahlen für die Praxis nur die Bedeutung von Faktoren in der Formel

$$\varDelta t_1 = n\sigma \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (72)$$

haben, in der n die Anzahl der in 100 g des Lösungsmittels gelösten Grammmoleküle bedeutet; $n = 1$ ist praktisch, wenigstens in der Mehrzahl der Fälle, unmöglich. Anfangs nahm Raoult an, es existiere für die Erniedrigung des Gefrierpunktes eine ähnliche Abhängigkeit vom Lösungsmittel wie für die Erniedrigung der Dampfspannung, d. h. es seien die Gröfsen σ umgekehrt proportional den Molekulargewichten der Lösungsmittel, und es sei daher die beispielsweise von einem Grammmolekül der in 100 Grammmolekülen des Lösungsmittels gelösten Substanz bewirkte Erniedrigung $\varDelta t_1$ eine Gröfse, welche weder vom Lösungsmittel noch von der gelösten Substanz abhängig ist und ungefähr 0,62° beträgt. Diese Ansicht gab jedoch Raoult später auf und wir werden sehen, dafs dieselbe mit den Resultaten der Anwendung der Hauptsätze der Thermodynamik auf die Frage des Erstarrens der Lösungen nicht übereinstimmt.

Das Gesetz der Konstanz der molekularen Erniedrigung für ein gegebenes Lösungsmittel bestätigt sich in einigen Fällen nicht. So z. B. erhält man für eine Lösung von Essigsäure in Benzol eine Erniedrigung, welche nur halb so grofs ist als man nach dem erwähnten Gesetz erwarten sollte; mit anderen Worten entspricht die Erniedrigung nicht dem Molekulargewicht 60 ($C_2H_4O_2$), sondern dem Molekulargewicht 120. Eine solche Abweichung weist auf eine Polymerisation hin, auf eine Verdoppelung der Moleküle der in Benzol gelösten Essigsäure. Abweichungen nach der entgegengesetzten Seite finden bei den Lösungen der Elektrolyten in Wasser statt, die, wie wir schon vielfach erwähnt haben, dissociieren. Auf dieselben werden wir weiter unten zurückkommen.

Apparate zur Bestimmung des Gefrierpunktes von Lösungen konstruierten Raoult, Ponsot, Holemann, Auwers, Eykmann, Fabinyi, Klobukow, Beckmann, Roloff, Hausrath, Prytz u. a. In Fig. 258 ist der ältere Apparat von Beckmann abgebildet. Die zu untersuchende Lösung wird durch das seitlich angebrachte Rohr A' in das Gefäfs AA gegossen. Das Gefäfs A enthält einen Platinrührer r und ein äufserst empfindliches Beckmannsches Thermometer D, System Walferdin; die Konstruktion des oberen Teiles c dieses Thermometers wurde in Fig. 19, S. 56 angegeben. Das Gefäfs A befindet sich innerhalb des weiteren Gefäfses B, welches Luft enthält; das Gefäfs B endlich befindet sich in einem Glasgefäfse C, welches mit einer Kältemischung angefüllt ist, die mittels eines grofsen ringförmigen Rührers umgerührt werden kann.

Beckmann hat seinen Apparat vielfach verändert und zuletzt (1903) in aufserordentlich vervollkommneter Form beschrieben.

Wesentlich anders ist das Kryoskop von Raoult konstruiert (Fig. 259). Das von schlechten Wärmeleitern umgebene Glasgefäfs B ist mit einem Kupferdeckel hermetisch geschlossen, welcher ein unten geschlossenes Rohr aus demselben Metall trägt. In diesem Rohr befindet sich das Gefriergefäfs C, welches die zu untersuchende Lösung enthält: l ist das Thermometer, welches unten mit einem schraubenförmigen Rührer verbunden ist und vermittelst einer kleinen Turbine in Rotation versetzt wird. Das Gefäfs B ist mit Äther gefüllt, durch welchen eine Pumpe (siehe die linke Seite der Figur) beständig einen Strom trockener Luft hindurchsaugt. Die Luft tritt durch $o\,r$ in eine kreisförmige, mit vielen kleinen Löchern versehene Röhre; in A kondensieren sich die Ätherdämpfe. Soll die Temperatur des Bades erhöht werden, so wird vermittelst der Gummibirne E Äther aus dem Gefäfs D nach B hinübergeprefst. Die Temperatur des Kühlgefäfses wird bis 0,1° unter die gesuchte und aus einfacheren Versuchen bereits ungefähr bekannte Gefriertemperatur gebracht, wobei eine geringe Unterkühlung der Lösung entsteht. Nun wird ein sehr kleines Stückchen des festen Lösungsmittels in das Kühlgefäfs eingeführt; infolgedessen erstarrt ein Teil des Lösungsmittels, worauf das Thermometer während einer langen Zeit den gesuchten genauen Wert der Gefriertemperatur angiebt.

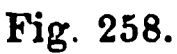


Fig. 258.



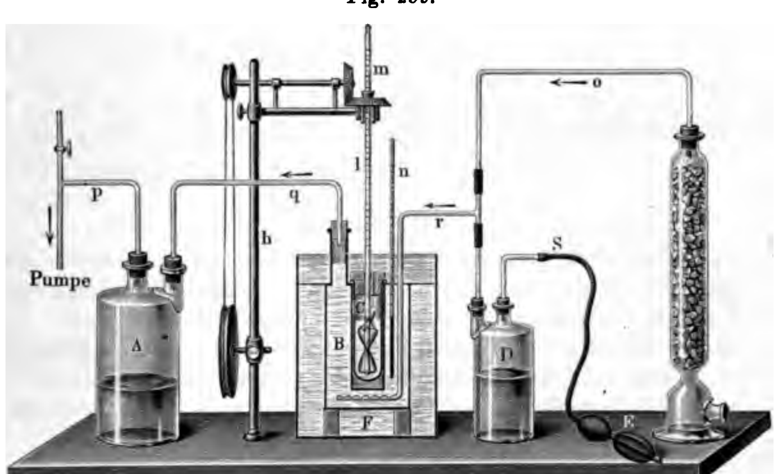
Chruschtschow (1902) hat die Methode von Raoult nach verschiedenen Richtungen geändert und z. B. das Quecksilberthermometer durch ein elektrisches Platinthermometer (S. 62 und 70) ersetzt.

Die verschiedenen Umstände, welche bei kryoskopischen Messungen berücksichtigt werden müssen, sind zuerst von Nernst und Abegg

(1894) und dann nochmals eingehend von Abegg (1898) diskutiert worden; weitere Studien wurden sodann von Meyer, Wildermann und Loomis veröffentlicht.

Für sehr schwache Lösungen hat Hausrath nach einem Vorschlage von Nernst eine Differentialmethode ausgearbeitet, welche wesentlich darin besteht, dafs zwei nebeneinander gestellte Gefäfse, von denen das eine die Lösung, das andere das reine Lösungsmittel enthält, in demselben Bade gleichzeitig abgekühlt werden. Ist die Ausscheidung des festen Lösungsmittels in beiden Gefäfsen erreicht, so wird mit Hülfe eines Thermoelementes die Temperaturdifferenz, d. h. also die gesuchte

Fig. 259.



Erniedrigung des Gefrierpunktes gemessen. Eine ebenfalls von Nernst herrührende, für konzentrierte Lösungen brauchbare Methode hat Roloff ausgearbeitet. Weitere Abänderungen wurden von Prytz (1902) und Richards (1903) vorgeschlagen.

Mit der interessanten Frage des Gefrierens wässeriger Lösungen von Schwefelsäure beschäftigten sich Pfaundler und Schnegg (1875), Pictet (1894), Hillmayr (1898) und Knietsch (1901).

Wir gehen nun über zur theoretischen Analyse des Zusammenhanges zwischen der Zusammensetzung der Lösung und der Erniedrigung $\varDelta t_1$ des Gefrierpunktes, sowie auch zwischen $\varDelta t_1$ und dem osmotischen Druck P. Von den hierher gehörigen Formeln wurde die Grundformel von van't Hoff als Resultat der Analyse eines Kreisprozesses entwickelt. Wir ziehen es vor, die Formel van't Hoffs aus der allgemeinen in § 4 dargelegten Theorie von Planck herzuleiten.

Stellen wir uns ein System vor, welches aus der Lösung von n_1 Grammmolekülen irgend einer Substanz in n_0 Grammmolekülen

eines Lösungsmittels und aus einem festen Lösungsmittel besteht; die Temperatur T des Systems ist die Erstarrungstemperatur der Lösung. Die Konzentrationen sind

$$h_0 = \frac{n_0}{n_0 + n_1} \qquad h_1 = \frac{n_1}{n_0 + n_1} \qquad h_2 = 1.$$

Eine mögliche Änderung bei gegebenen p und T ist der Übergang eines Moleküls des festen Lösungsmittels in die Lösung. In diesem Falle ist

$$\nu_0 = 1 \qquad \nu_1 = 0 \qquad \nu_2 = -1.$$

Die Gleichungen (10) und (11), S. 886, ergeben

$$lg\, h_0 = \frac{1}{H}(\varphi_0 - \varphi_2) = lg\, K(p, T) \quad . \; . \; . \quad (73)$$

Es ist jedoch $lg\, h_0 = -lg\left(1 + \frac{n_1}{n_0}\right) = -\frac{n_1}{n_0}$, so dafs

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{1}{H}(\varphi_2 - \varphi_0) \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (73,a)$$

ist; φ_2 und φ_0 sind Funktionen des Druckes und der Temperatur und beziehen sich auf das feste und das flüssige Lösungsmittel in dem Falle, wenn gelöste Substanz vorhanden ist und wenn infolgedessen das System die Temperatur T besitzt. Ist $n_1 = 0$, so ist gelöste Substanz nicht vorhanden und die Temperatur gleich der Erstarrungstemperatur T_0 des reinen Lösungsmittels; dann haben wir statt $\varphi_2 - \varphi_0$ eine Gröfse, welche wir mit $(\varphi_2 - \varphi_0)_0$ bezeichnen wollen. Bei geringem $T - T_0 = \varDelta t_1$ haben wir

$$\varphi_2 - \varphi_0 = (\varphi_2 - \varphi_0)_0 + (T - T_0)\frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_0)_0}{\partial t} \; . \quad (73,b)$$

Es ist jedoch nach Formel (73, a) $(\varphi_2 - \varphi_0)_0 = 0$; ferner ergeben Formel (73) und Formel (17), S. 888,

$$\frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_0)_0}{\partial t} = -H\frac{\partial\, lg\, K(p_1 T_0)}{\partial t} = -\frac{Hq}{HT_0^2} = -\frac{q}{T_0^2},$$

wo q die dem System bei der beobachteten Änderung zuströmende und in mechanischen Einheiten ausgedrückte Wärmemenge ist. Es sei ϱ_1 die in kleinen Kalorien ausgedrückte latente Schmelzwärme eines Grammes des Lösungsmittels. Dann ist $q = \frac{M\varrho_1}{A}$, wo M das Molekulargewicht des Lösungsmittels und A der thermische Koeffizient der Arbeit ist. Die Formeln (73, b) und (73, a) ergeben nun

$$\varphi_2 - \varphi_0 = (T_0 - T)\frac{M\varrho_1}{AT_0^2},$$

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{M\varrho_1}{AHT_0^2}\,\Delta t_1,$$

denn $T_0 - T = \Delta t_1$; hieraus folgt, dafs

$$\Delta t_1 = \frac{AHT_0^2}{M\varrho_1}\cdot\frac{n_1}{n_0} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (74)$$

ist. Substituiert man $n_0 = \frac{G}{M}$ und $n_1 = \frac{g}{m}$, wo g und G die Anzahl Gramme der gelösten Substanz und des Lösungsmittels, m das Molekulargewicht der gelösten Substanz ist, so erhält man

$$\Delta t_1 = \frac{AHT_0^2 g}{m G \varrho_1} = \frac{2 g T_0^2}{m G \varrho_1} \quad \ldots \ldots \quad (74, a)$$

denn $AH = 2$ (S. 917). Es sei E_1 die Erniedrigung des Gefrierpunktes, wenn 1 Grammmolekül der Substanz ($g = m$) in 100 g des Lösungsmittels ($G = 100$) aufgelöst ist; dann ist

$$E_1 = \frac{0{,}02\,T_0^2}{\varrho_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (75)$$

$$\Delta t_1 = \frac{g}{m}\,E_1 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (75, a)$$

$$m = E_1\,\frac{g}{\Delta t_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (75, b)$$

Die letzte Formel kann zur Bestimmung des Molekulargewichts m der gelösten Substanz (g Gramm des Lösungsmittels) mittels Beobachtung der Erniedrigung Δt_1 des Gefrierpunktes der Lösung dienen. Die Formeln (75) und (75, b) sind die von van't Hoff gegebenen; sie sind den Formeln (62) und (63), S. 917, vollkommen analog. Die Gröfsen E_1 werden ein für allemal berechnet; wir führen einige Beispiele an:

Lösungsmittel	E_1	Lösungsmittel	E_1
Benzol	53	Naphtalin	69,4
Wasser	18,6	Phenol	76
Ameisensäure	28,4	Nitrobenzol	69,5
Essigsäure	38,8	Äthylenbromid	119

Loomis hat E_1 für verschiedene wässerige Lösungen bestimmt und für die meisten $E_1 = 18{,}6$ gefunden. Ausnahmen bilden die Lösungen von Methylalkohol ($E_1 = 18{,}2$), Äthylalkohol (18,4), Acetamid (18,3) und Äther (15,0).

Die Formel (74) ergiebt:

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{M \varrho_1 \Delta t_1}{A H T_0^2} = \frac{M \varrho_1 \Delta t_1}{2 T_0^2} = \frac{M}{100 E_1} \Delta t_1 \quad . \quad . \quad (76)$$

Für wässerige Lösungen ($M = 18$, $E_1 = 18{,}9$) haben wir

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{\Delta t_1}{105} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (77)$$

Wir wenden uns nun zur Betrachtung des Zusammenhanges zwischen der Gefrierpunktserniedrigung Δt_1 und dem osmotischen Druck. Wir hatten, siehe (66, b), S. 922,

$$P = \frac{H T D}{M} \frac{n_1}{n_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (78)$$

Da der Druck P sich auf eine verdünnte Lösung bezieht, deren Gefrierpunkt T sich wenig von T_0 unterscheidet, können wir in (74) T statt T_0 setzen. Die Formeln (74) und (78) ergeben, wenn man das specifische Volumen s des Lösungsmittels ($s = 1 : D$) einführt,

$$P = \frac{\varrho_1}{A T s} \Delta t_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

Setzen wir $1 : s = D = 1000 D_0$ und $A = \frac{1}{426}$, so erhalten wir P in Kilogrammmetern; dividieren wir die rechte Seite aufserdem noch durch 10 333, so haben wir

$$P = \frac{41{,}1 D_0 \varrho_1}{T} \Delta t_1 \text{ Atmosphären} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (80)$$

In dieser Formel ist P der osmotische Druck, D_0 die auf Wasser bezogene Dichte des Lösungsmittels, ϱ_1 die in kleinen Kalorien ausgedrückte latente Schmelzwärme von 1 g des Lösungsmittels, T die Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels, Δt_1 die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung.

Für wässerige Lösungen ist $D_0 = 1$, $\varrho_1 = 79$, $T = 273$ und

$$P = 12{,}07 \, \Delta t \text{ Atmosphären} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

Die Formeln (79), (80) und (81) sind vollkommen analog den Formeln (67, b), (67, c) und (67, e) auf S. 924, welche sich auf die Erhöhung Δt des Siedepunktes bezogen. Die Formeln (67) auf S. 923 und (79) ergeben

$$\Delta t_1 = \frac{2 T^2}{M \varrho_1} \cdot \frac{p - p'}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (82)$$

Durch diese Formel wird der Zusammenhang bestimmt zwischen der Erniedrigung $p - p'$ der Dampfspannung und

der Erniedrigung Δt_1 des Erstarrungspunktes T einer Flüssigkeit, deren Molekulargewicht und latente Schmelzwärme M und ϱ_1 sind, wenn in ihr eine beliebige Substanz aufgelöst wird; es versteht sich, dafs p und p' gleichfalls auf die Temperatur T bezogen sind. Eine andere Ableitung der obigen Formeln hat Lengfeld (1901) gegeben.

Für wässerige Lösungen ($T = 273$, $M = 18$, $\varrho_1 = 79$) haben wir

$$\Delta t_1 = 105 \frac{p' - p}{p} \quad \ldots \ldots \quad (83)$$

Dasselbe Resultat erhalten wir, wenn wir (81) mit (67, d) kombinieren, wobei man $T = 273$ setzen muß. Hiermit stimmt die Kombination der Formeln (65), S. 921 und (77) gleichfalls vollkommen überein.

Mit der experimentellen Prüfung der van't Hoffschen Formeln, besonders für Nichtelektrolyte befafste sich van't Hoff selbst und dann Eykmann, Raoult, Beckmann, Ramsay, Ponsot, Abegg, Jones, Loomis, Wildermann, Battelli und Stefanini, Bodländer, Jones, Auwers und Orton, Pickering, Hausrath, Chruschtschow, Roth und viele andere. Wir führen die Resultate der von den genannten Forschern ausgeführten Messungen nicht an. Es ergab sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen diesen Resultaten und der Formel von van't Hoff.

Bedeutende Abweichungen zeigten, wie auch zu erwarten war, die wässerigen Lösungen der Elektrolyte. Für dieselben ist die Erniedrigung Δt_1 i-mal so grofs, als sie nach der Formel von van't Hoff der Fall sein müfste. Arrhenius zeigte, auf welche Weise i durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen (siehe Bd. IV) bestimmt werden kann. Die Gröfsen i, welche auf diese Weise und mit Hülfe von Beobachtungen der Gefrierpunktserniedrigung (Verhältnis des beobachteten Δt_1 zum berechneten) erhalten wurden, zeigten eine sehr gute Übereinstimmung. Dasselbe kann man von den Messungen Meyer-Wildermanns sagen.

In neuerer Zeit sind die Lösungen von Elektrolyten speziell von Mc. Gregor, Jones und Getman, Jahn u. a. studiert worden.

Lösungen von mehreren Stoffen (Gemenge) untersuchte Osaka (1903); er fand, dafs die Depression Δt_1 des Gemenges nahe gleich ist der Summe der Depressionen, welche den einzelnen Bestandteilen entsprechen.

Tammann (1889) und Heycock und Neville (1889—1890) u. a. bestimmten die Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen von Metallen in Hg ($E_1 = 388$), Na ($E_1 = 360$) und Sn ($E_1 = 408$). In Hg und Sn gelöst, sind die Metalle, wie es scheint, in der Form von einatomigen Molekülen enthalten; in Na dagegen ist der Bau der Mole-

küle der gelösten Metalle ein komplizierterer, und die Moleküle enthalten wahrscheinlich vier Atome (die beobachteten E_1 betragen 100 und weniger).

Die oben entwickelten Formeln lassen sich auf konzentrierte Lösungen ebensowenig anwenden wie die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac auf Gase, welche nicht sehr weit vom Verflüssigungspunkte entfernt sind. Bredig und Noyes erweiterten die Theorie der Lösungen, indem sie von der Voraussetzung ausgingen, dafs der osmotische Druck, das Volumen und die Temperatur der Lösung durch eine Gleichung, welche mit der von van der Waals identisch ist, miteinander verbunden sind. In derselben Richtung arbeiteten Ewan (1899) und Wind (1901).

Im Jahre 1902 hat Jahn eine erweiterte Theorie der verdünnten Lösungen entwickelt und dieselbe auf verschiedene Erscheinungen, so auch auf das Erstarren der Lösungen, angewandt. Die Formel für Δt_1, welche Jahn hierbei erhielt, ist von Roth (1903) und dann von Jahn selbst (1904) an verschiedenen konzentrierten Lösungen geprüft worden.

Litteratur.

Zu § 1.

Gibbs: Trans. of the Connecticut Academy **2**, 309, 382, 1873; **3**, 108, 343, 1876—1878; Thermodynamische Studien, übersetzt von Ostwald, Leipzig 1892; Equilibre des systèmes chimiques, trad. par Le Chatelier. Paris 1899.

Roozeboom: Recueil Trav. Pays-Bas. **5**, 335, 1886; **6**, 226, 304, 1887; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 1888; **8**, 521, 1891.

Planck: W. A. **13**, 535, 1881; **19**, 358, 1883; **30**, 562; **31**, 189; **32**, 462, 1887; **34**, 139, 1888.

Riecke: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 268, 411, 1890; **7**, 97, 115, 1891.

Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 110, 1891.

Le Chatelier: Compt. rend. **99**, 786, 1884.

Duhem: Mécanique chimique, 1897—1899; Thermodynamique et chimie. Paris 1902.

Van't Hoff: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 481, 1887; Vorlesungen über theoret. und physikal. Chemie. Braunschweig 1898.

Passalski: Gleichgewicht sich berührender Stoffe. Odessa 1895 (russ.)

Zu § 2.

Guthrie: Phil. Mag. (4) **49**, 1, 206, 266, 1875; (5) **1**, 49, 354, 446; **2**, 211, 1876; **17**, 462, 1884.

Pfaundler: Chem. Ber. **20**, 2223, 1877.

Offer: Wien. Ber. **81**, II, 1058, 1880.

Bogorodski: Journ. d. phys.-chem. Ges. (russ.) **27**, Abt. f. Chem. 516, 1895.

Ponsot: Bull. de la Soc. Chim. (3) **13**, 1895; Journ. de phys. (3) **4**, 337, 1896: Ann. de chim. et phys. (7) **10**, 79, 1897; Thèse de doctorat. Paris 1897.

Roloff: Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 325, 1895.
Coppet: Ann. de chim. et phys. (7) **16**, 275, 1899.
Charpy: Journ. de phys. (3) **7**, 504, 1898.
Gages: Les alliages métalliques (Encycl.-scientif. des aide-mémoire). Paris, p. 106.

Zu § 3.

Meyerhoffer: Die Phasenregel. Leipzig 1893.
Bancroft: The Phase Rule. New-York 1897.
Gorbow: Encycl. Lex. Brockhaus-Efron **24**, 852. St. Petersburg 1898.
Trevor s. **Bancroft**: The Phase Rule, p. 4.
Bakhuis-Roozeboom: Die Bedeutung der Phasenlehre, Leipzig 1900; Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Erstes Heft. Braunschweig 1901.
van Laar: Lehrbuch der mathem. Chemie, 1901.
Duhem: Traité élement. de mécanique chimique fondée sur la Thermodynamique 1897—1899; Thermodynamique et Chimie. Paris 1902.
Nernst: Theoretische Chemie, Kapitel über die Phasenlehre.
Planck: Thermodynamik. Leipzig 1897, S. 163.
Meyerhoffer: Die Phasenregel. Leipzig 1893, S. 67.
Wald: Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 337, 1895.
Roozeboom: Heterogene Gleichgewichte I. Braunschweig 1901, S. 16.
Perrin: Traité de chimie physique. Les Principes. Paris 1903, p. 228.
Wegscheider: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 89, 93, 1903; **45**, 496, 697, 1903; **50**, 357, 1904.
Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 113, 1903.
v. Laar: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 741, 1903; **47**, 228, 1904.
Ryk: Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 465, 1903; **47**, 223, 1904.

Beweise der Phasenregel:

Riecke: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 272, 1890.
Duhem: Journ. phys. Chem. **2**, 1, 91, 1898.
Saurel: Journ. phys. Chem. **3**, 137, 1899; **5**, 21, 1901.
Wind: Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 390, 1899.
Roozeboom: Die heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1901, S. 25.
Planck: Thermodynamik. Leipzig 1897, S. 168.
Perrin: Traité de chimie physique. Les Principes. Paris 1903, p. 266.
Ponsot: Compt. rend. **138**, 690, 1904.
Raveau: Compt. rend. **138**, 621, 1904.
Meyerhoffer: Die Phasenregel. Leipzig 1893, S. 67.
Nernst: Theoretische Chemie, 2. Aufl. Stuttgart 1898, S. 564.

Riecke: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 411, 1890.
Tammann (über Tripelpunkte): D. A. **6**, 65, 1901.
Tammann (Schwefel): W. A. **68**, 554, 1899; Krystallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, S. 269. • Jodmethylen: D. A. **6**, 74, 1901.
Löwenherz: Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 70, 1895.
Richards und Churchill: Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 690, 1898; **28**, 313, 1899.
Meyerhoffer und Saunders: Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 367, 1898.
Richards und Wells: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 465, 1903.
Duhem: Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 312, 683, 1900.
Roozeboom (Stahl): Zeitschr. f. phys. Chem. **34**, 437, 1900.

Schreinemakers: Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 93, 515, 1897; **23**, 417, 1897; **25**, 305, 543, 1898; **26**, 237, 1898; **27**, 95, 1898; **29**, 577, 1899; **30**, 460, 1899; **33**, 74, 78, 1900; **36**, 257, 413, 710, 1901; **37**, 129, 1901; **38**, 227, 1901; **39**, 485, 1902; **40**, 440, 1902; **41**, 331, 1902; **47**, 445, 1904; **48**, 257, 1904; Arch. Néerl. (2) **7**, 99—265, 1902.
Meerburg: Zeitschr. f. phys. Chem. **40**, 641, 1902.
Henry et A. Mayer: Compt. rend. **138**, 757, 1904.
Ponsot: Compt. rend. **138**, 803, 1904.
Stortenbecker: Zeitschr. f. phys. Chem. **3**, 11, 1888; **10**, 182, 1892.

Zu § 4.

Planck: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 577, 1887; W. A. **34**, 139, 1888; Thermodynamik. Leipzig 1897, S. 210; 2. Aufl. 1905, S. 217.
Helmholtz: Ges. Abhandl. **2**, 987.
Duhem: Le potentiel thermodynamique, p. 32.
Umow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **21**, 103, 1889.
Cantor: D. A. **10**, 205, 1903.
Planck: D. A. **10**, 436, 1903.
Jahn: Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 257, 1902.
Schiller: D. A. **5**, 326, 1901.
Van't Hoff: Vorles. über theoret. Chemie **1**, 228, 1898.

Zu § 5.

Clausius: Pogg. Ann. **101**, 338, 1857.
Arrhenius: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 631, 1887; **3**, 11, 1889.
Planck: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 577, 1887.
Van't Hoff: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 481, 1887.
Pfeffer: Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.
Carnelley and A. Thomson: Journ. Chem. Soc. 1888, p. 782.
L. Henry: Compt. rend. **99**, 1157, 1884.
Le Chatelier: Compt. rend. **100**, 441, 1885.
Van't Hoff: Arch. Néerl. **20**, 53, 1886.
Étard: Compt. rend. **108**, 176, 1889.
Walker: Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 193, 1890.

Zu § 6.

Osmotischer Druck.

Wildermann: Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 711, 1898.
Arrhenius: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 632, 1887; **3**, 119, 1889.
Van't Hoff: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 485, 1887; **9**, 485, 1892.
Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888; **4**, 129, 1889.
Boltzmann: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 474, 1890; **7**, 88, 1891.
Riecke: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 564, 1890.
Bredig: Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 113, 1890.
Van der Waals: Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 444, 1889.
Tammann: Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 263, 1892.
Noyes: Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 53, 1890.
Planck: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 189, 1890; **42**, 584, 1902.
Schreber: Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 79, 1899.
Barwater: Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 115, 1899.
Ewan: Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 22, 1899.
Rayleigh: Nature (engl.) **55**, 253, 1897.
Duhem: Journ. de phys. (2) **6**, 397, 1887.
Grusinzew: Mitth. d. Chark. Math. Ges. (russ.) **4**, 1884.

Poynting: Phil. Mag. (5) **42**, 289, 1896.
Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 613, 1888; **4**, 154, 1889.
Scheffer: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 390, 1888.
Wiedeburg: Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 143, 1892; **10**, 509, 1892; **30**, 586, 1899; W. A. **41**, 675, 1890.
Scheffer: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 390, 1888.
Boltzmann: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 474, 1890; **7**, 88, 1891.
Arrhenius: Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 51, 1892.
Kawalki: W. A. **52**, 166, 300, 1894.
Öholm: Elektrolyters hydrodiffusion. Inaug.-Diss. Helsingfors 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 309, 1904.
Bose: Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 658, 1899.
Abegg und Bose: Phys. Zeitschr. **1**, 17, 1900.
Thovert: Recherches sur la diffusion, Thèse de Lyon, Paris 1902; Ann. d. chim. et phys. (7) **26**, 366, 1902; Journ. de phys. (4) **1**, 771, 1902; Compt. rend. **137**, 1249, 1903.
Weinstein: Thermodynamik **2**, 123—136. Braunschweig 1903.
Ludwig: Wien. Ber. **20**, 539, 1856.
Soret: Arch. soc. phys. et natur. (3) **2**, 48, 1879; Ann. de chim. et phys. (5) **22**, 293, 1881.
Van't Hoff: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 487, 1887.
Abegg: Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 161, 1898.
Bancroft: Boltzmann, Jubelband, S. 553, 1904.
Kaufler: Wien. Ber. **111**, 935, 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 686, 1903.

Zu § 7.

J. Thomsen: Thermochemische Untersuchungen **3**. Leipzig 1883.
Luginin: Compt. rend. **86**, 1393, 1878.
Chruschtschow: Compt. rend. **89**, 1879.
Berthelot: Compt. rend. **73**, 672, 1871; **77**, 26, 1873; **80**, 512, 1875, **85**, 9, 1877; **87**, 574, 1878; **88**, 716, 1879; **91**, 1025, 1880; **93**, 214, 1881; Ann. chim. et phys. (5) **10**, 389, 1877; Méc. chim. **1**, 545, 1879.
Berthelot et Joungfleisch: Compt. rend. **78**, 711, 1874.
Favre et Valson: Compt. rend. **74**, 1156, 1872.
Sabatier: Compt. rend. **89**, 43, 1879; **91**, 42, 1880.
Morges: Compt. rend. **86**, 1445, 1878.
Joannis: Compt. rend. **92**, 1338, 1881.
Calderon: Compt. rend. **85**, 149, 1877.
Van't Hoff: Kongl. Sv. Vet. Akad. Handl. **21**, No. 17, p. 13.
Ewan: Zeitschr. f. phys. Chem. **14**, 418, 1894.
Petersen: Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 174, 1892.
Rivals: Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 608, 1897.
Stackelberg: Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 159, 1896; **26**, 533, 1898.
Person: Ann. chim. et phys. (3) **33**, 449, 1851.
Winkelmann: Pogg. Ann. **149**, 1, 1873.
Galizkij: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **31**, chem. Teil, 536, 1899.
Colson: Compt. rend. **132**, 585, 1901; Ann. chim. et phys. (7) **29**, 276, 1903.
Vilari-Thevenet: Nuov. Cim. (4) **4**, 186, 1902.
Staub: Dissert. Zürich 1890.
Scholz: W. A. **45**, 193, 1892.
Rüdorff: Pogg. Ann. **122**, 337, 1864; **136**, 276, 1869; Ann. chim. et phys. (4) **3**, 496, 1864.
Hanamann: Dingl. Journ. **173**, 314, 1864.
Moritz: Chem.-Zeitung **6**, II, 1374, 1882; Chem. Centralbl. (3) **14**, 95, 1883.

Pfaundler: Wien. Ber. **71**, II, 509, 1875.
Tollinger: Wien. Ber. **72**, II, 535, 1875.
Hammerl: Wien. Ber. **78**, II, 59, 1878.
Zwerger: Über Kältemischungen. München 1881.
Kirchhoff: Pogg. Ann. **103**, 177, 1858; **104**, 612, 1858; Ges. Abhandlung S. 454.
Jüttner: Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 76, 1901.
Berthelot: Compt. rend. **134**, 804, 1902.
Happart: Mém. de la Soc. roy des Soc. de Liège (3) **4**, 1902.
Schiller: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 160, 1898; **31**, 93, 1899; W. A. **67**, 292, 1899.
Nordenskjöld: Pogg. Ann. **136**, 309, 1869.
Van't Hoff: Lois de l'équilibre u. s. w. 1885, p. 37; Kongl. Svenska Akad. Handl. 1886, p. 38; Zeitschr. f. phys. Chemie **17**, 147, 546, 1895.
Schröder: Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 450, 1893.
Campetti: Rend. R. Acc. d. Lincei (5) **10**, 2 Sem., 99, 1901; N. Cim. (5) **2**, 125, 1901.
Van Laar: Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 472, 1894; **17**, 545, 1895; **25**, 82, 1898; **27**, 337, 1898; **29**, 159, 1899; **35**, 11, 1900; **36**, 222, 1901.
Goldschmidt und Frl. Gertrud van Marseveen: Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 91, 1898.
Noyes: Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 699, 1898; **28**, 431, 1899.
Noyes und Sammet: Zeitschr. f. phys. Chem. **43**, 513, 1903.
Braun: W. A. **30**, 250, 1887; **36**, 591, 1889; Weinstein: Thermodynamik **2**, 503. Braunschweig 1903.
Schiller (Lösungswärme der Gase): W. A. **67**, 299, 1899.
Dupré: Proc. R. Soc. **20**, 336, 1872.
Bussy et Buignet: Ann. chim. et phys. (4) **4**, 5, 1865.
Guthrie: Phil. Mag. (4) **18**, 495, 1884.
Linebarger: Phys. Rev. **3**, 418, 1896.

Zu § 8.

Guldberg und Waage: Journ. f. prakt. Chem. (2) **19**, 69, 1879; Etudes sur les affinités chimiques. Christiania 1867.
Planck: Zeitschr. f. phys. Chem. **41**, 212, 1902.
Kohlrausch und Heydweiller: W. A. **53**, 209, 1894.

Zu § 9.

Faraday: Ann. chim. et phys. **20**, 324, 1822.
Griffiths: Pogg. Ann. **2**, 227, 1824; Journ. of Science **78**, 90.
Legrand: Ann. chim. et phys. (2) **53**, 423, 1833; **59**, 423, 1835; Journ. f. prakt. Chem. **6**, 56, 1835; Pogg. Ann. **37**, 379, 1836.
Babo: Über die Spannkraft des Wasserdampfes in Salzlösungen. Freiburg 1847.
Wüllner: Pogg. Ann. **103**, 529, 1858; **105**, 85, 1858; **110**, 564, 1860.
Tammann: W. A. **24**, 523, 1885; **36**, 692, 1889.
Schiller: W. A. **67**, 303, 1899; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 171, 1898.
Raoult: Tonométrie, Sammlung Scientia, Phys.-Mathématique No. 8, 1900.
Ostwald: Lehrb. d. allgem. Chem. **1**, 709. Leipzig 1891.
Pauchon: Compt. rend. **89**, 752, 1879.
Emden: W. A. **31**, 145, 1887.
Schüller: Progr. d. Kaiser Karl Gymnas. zu Aachen 1890/91.
Moser: W. A. **14**, 72, 1881.

Nicol: Phil. Mag. (5) **22**, 502, 1886.
Dieterici: W. A. **42**, 513, 1891; **50**, 47, 1892.
Bremer: Rec. Trav. Pays Bas **6**, 122, 1887.
R. Helmholtz: W. A. **27**, 568, 1886.
Walker: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 602, 1888.
Raoult: Compt. rend. **103**, 1125, 1886; **104**, 976, 1430, 1887; **107**, 442, 1888; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 353, 1888; Ann. chim. et phys. (6) **15**, 375, 1888.
Smits: Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 385, 1902; **51**, 33, 1905.
Poynting: Phil. Mag. (5) **42**, 289, 1896.
Dieterici: W. A. **62**, 616, 1897; **67**, 859, 1899.
Abegg: W. A. **64**, 500, 1898.
Raoult et Recoura: Compt. rend. **110**, 402, 1890.
Bruni und Berti: Gazz. chim. Ital. **30**, II, 151, 1900.
Tolloczko: Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 705, 1899.
Walden: Zeitschr. f. anorgan. Chem. **25**, 209, 1900; **29**, 371, 1902.
Garelli: Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 572, 1899.
Centnerszwer: Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 217, 1902.
Walden und Centnerszwer: Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 513, 1902; Bull. de l'Acad. de St. Petersb. **15**, 83, 1901.
Franklin und Kraus: Amer. chem. Journ. **20**, 841, 1898.
Le Blanc und Noyes: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 385, 1890.
Speyers: Journ. phys. chemistry **2**, 347, 362, 1898.
Oddo und Serra: Gazz. chim. Ital. **29**, II, 343, 1899; Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **8**, II, 281, 1899.
Oddo: Gazz. chim. Ital. **31**, II, 222, 1901.
Tammann: Mém. de l'Acad. de St. Pétersb. **35**, No. 9, 1887.
Krafft: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1747, 1894; **28**, 2566, 1895; **29**, 1328, 1896; **32**, 1584, 1899.
Kahlenberg und Schreiner: Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 552, 1898.
Smits: Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 608, 1903.
Michailenko: Iswestija (Nachrichten) der Univ. zu Kiew **41**, Nr. 8, 1—48, 1901.
Bakhuis Roozeboom: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 449, 1888; **4**, 41, 1889.
Vriens: Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 194, 1891.
Kurilow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **25**, 170, 1893.
Smits: Arch. Neerl. (2) **1**, 1897; Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 574, 1898; **33**, 339, 1900 (Referate); **39**, 385, 1902.
Dieterici: W. A. **50**, 47, 1893; **62**, 616, 1897; **67**, 859, 1899.
Löb: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 606, 1888.
Bremer: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 424, 1887.
Lord Kelvin: Nature (engl.) No. 1421, 1422, 1897.
Hite: Amer. Chem. Journ. **17**, 517, 1895.
Raoult: Ann. chim. et phys. (6) **20**, 361, 1890; Compt. rend. **122**, 1175, 1896.
Beckmann: Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 532, 1889; **5**, 76, 1890; **6**, 437, 1890; **8**, 223, 1891; **17**, 107, 1895; **18**, 473, 1895; **21**, 239, 1896; **40**, 129, 1902; **44**, 161, 1903.
Mac Coy: Chem. Centralbl. **1**, 1186, 1900.
Landsberger: Ber. chem. Ges. **31**, 458, 1898.
Roloff: Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 7, 1893.
Noyes und Abbot: Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 56, 1897.
Goodwin und Burgers: Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 99, 1899.

Michailenko: Iswestija (Nachrichten) der Univ. zu Kiew, 1901.
Wade: Proc. R. Soc. **62**, 376, 1898.
R. Helmholtz: W. A. **27**, 508, 1886.
Charpy: Compt. rend. **111**, 102, 1890.
Ewan und Ormandy: Journ. Chem. Soc. **61**, 769, 1892.
Walker: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 602, 1888.
Konowalow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 367, 1898; **31**, 910, 1899.
Dolezalek: Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 321, 1898.
Linebarger: Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 615, 690, 1895.
Gahl: Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 178, 1900.
Van't Hoff: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 481, 1887.
Noyes und Abbot: Zeitschr. f. phys. Chem. **23**, 56, 1897.
Schiller: Arch. Néerl. (2) **5**, 118, 1900; **6**, 497, 1901.
Wildermann: Zeitschr. f. phys. Chem. **42**, 481, 1903.
Arons: W. A. **25**, 408, 1885.
Noyes: Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 707, 1900.

Zu § 10.

Frankenstein: Lehre von der Kohäsion, S. 199. Breslau 1835.
Abaschew: Bull. de la Soc. impér. des naturalistes de Moscou **30**, 271, 1857.
Alexejew: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1876—1885; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, **10**, **12**, **15**, **16**, **17** und **18**; Journ. f. prakt. Chem. **25**, 518, 1882; W. A. **28**, 305, 1886.
Spring u. Romanow: Zeitschr. f. anorgan. Chem. **13**, 29, 1897.
Lehmann: Molekularphysik **2**, 208. Leipzig 1888.
Orme Masson: Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 500, 1891.
Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 150, 1889.
Rothmund: Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 433, 1898.
Klobbie: Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 618, 1897.
Guthrie: Phil. Mag. (5) **18**, 29, 499, 1884.
Bruni: Rendic. R. Acc. dei Lincei (5) **8**, 2 Sem., 141, 1899; Gazz. chim. Ital. 1900, p. 25.
Hudson: Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 113, 1904.
Van der Lee: Dissertation, Amsterdam 1898; Phys. Zeitschr. **1**, 14, 1900; Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 622, 1900.

Zu § 11.

Magnus: Pogg. Ann. **38**, 488, 1836.
Regnault: Rel. des Exper. **2**, 715; Pogg. Ann. **93**, 537, 1854.
Wüllner: Pogg. Ann. **129**, 353, 1866.
Konowalow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **16**, Abt. f. Chem., 10, 1884; W. A. **14**, 34, 219, 1881.
Cantor: W. A. **67**, 683, 1899.
Ostwald: W. A. **63**, 336, 1897.
Lehfeldt: Phil. Mag. (5) **40**, 397, 1895; **46**, 42, 1898; **47**, 284, 1899; **48**, 215, 1899; Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 498, 1899.
Kuenen und Robson: Zeitschr. f. phys. Chem. **28**, 342, 1899; Phil. Mag. (5) **48**, 180, 1899.
Duhem (Taukurven): Thermodynamique et Chimie, Paris 1902, p. 254, 352; s. auch Meyerhoffer: Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 379, 1903.
Holley: Journ. Amer. chem. Soc. **24**, 448, 1902.
Noyes und Warfel: Journ. Amer. chem. Soc. **23**, 463, 1901.

Young: Proc. Chem. Soc. **18**, 107, 1902; Journ. Chem. Soc. **83/84**, 45, 68, 1903.
v. Laar: Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 129, 1904.
Kuenen: Phil. Mag. (6) **6**, 637, 1903.
Saposhnikow: Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **35**, chem. Teil, 1100, 1903; Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 609, 1905.
Kohnstamm: Zeitschr. f. phys. Chem. **36**, 41, 1901.
Planck: Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 405, 1888; W. A. **32**, 489, 1887.
Winkelmann: W. A. **39**, 1, 1890.
Nernst: Zeitschr. f. phys. Chem. **8**, 1, 1891.
Blümcke: Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 153, 1890.
Gerber: Zusammensetzung des Dampfes von Flüssigkeitsgemischen. Dissert. Jena. Wolfenbüttel 1892.
Duhem: Ann. de l'École norm. sup. (3) **4**, 9, 1887; **6**, 153, 1889; Dissolutions et Mélanges III, Chap. V, 1894; Traité élementaire de mécanique chimique, T. IV, Livre VIII, Chap. VII, 1899; Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 483, 1900; **36**, 226, 1901.
Margules: Wien. Ber. **104**, 1243, 1895.
Zawidski: Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 129, 722, 1900; **46**, 21, 1903.
Lehfeldt: Phil. Mag. (5) **40**, 402, 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 498, 1899.
Dolezalek: Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 321, 1898.
Luther: S. **Ostwald**, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., **3**, 639.
Gahl: Zeitschr. f. phys. Chem. **33**, 178, 1900.
Duclaux: Ann. de chim. et phys. (5) **7**, 264, 1876.
Traube und **Neuberg**: Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 509, 1887.
Pfeiffer: Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 444, 1892.
Bancroft: Proc. Amer. Acad. of arts and sc. **30**, 324, 1894; Journ. of phys. Chem. **1**, 34, 1896.
Crismer: Bull. Acad. R. de Belg. **30**, 97, 1895.
Linebarger: Amer. chem. Journ. **14**, 380, 1892.
Ostwald: Abh. d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. **25**, 413, 1900.
Schreinemakers: Zeitschr. f. phys. Chem. **29**, 577, 1899; **30**, 460, 1899; **35**, 458, 1900; **36**, 257, 413, 710, 1901; **37**, 129, 1901; **38**, 227, 1901; **39**, 485, 1902; **40**, 440, 1902; **41**, 331, 1902; **47**, 445, 1904; **48**, 257, 1904.
Hollmann: Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 193, 1901.
Roozeboom: Arch. Néerl. **5**, 360, 1900.
Meyerhoffer: Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 379, 1903.
Speranski: Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 70, 1903; **51**, 45, 1905; Journ. russ. phys.-chem. Ges. **37**, 186, 1905.
Küster: Zeitschr. f. phys. Chem. **51**, 222, 1905.

Zu § 12.

Blagden: Phil. Trans. **78**, 143, 277, 311, 1788.
Coppet: Ann. chim. et phys. (4) **23**, 366, 1871; **25**, 502, 1872; **26**, 98, 1872.
Rüdorff: Pogg. Ann. **114**, 63, 1861; **116**, 55, 1862; **145**, 599, 1871; Ann. chim. et phys. (4) **17**, 480, 1869.
Raoult: Compt. rend. **94**, 1517, 1882; **95**, 108, 1030, 1882; **101**, 1056, 1885; **125**, 751, 1897; Ann. chim. et phys. (5) **28**, 137, 1883; (6) **2**, 66, 1884; **4**, 401, 1885; **8**, 289, 1886; **9**, 93, 1886; Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 488, 1888; **9**, 343, 1892; **20**, 601, 1896; ausführliche Darstellung der Kryoskopie: Zeitschr. f. phys. Chem. **27**, 617—661, 1898; Ann. de chim. et phys. (7) **16**, 162—220, 1899; Cryoscopie, Scientia phys.-mathem. No. 13, 1901.

B.

C.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

L.

M.

N.

O.

P.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Berichtigungen zu Band I.

Seite 339, Zeile 19 von oben: lies *b* statt *h*.
Seite 465, Zeile 18 von unten: statt „bis das Quecksilber“ lies „bis bei Verbindung von *C* mit *A* das Quecksilber“.
Seite 573, Zeile 19 von oben: lies *Q* statt $\frac{1}{2} Q$.
Seite 606, Zeile 18 von oben: lies (1900) statt (1890).
Seite 648, Zeile 5 von oben: lies reine statt homogene.
Seite 710, Zeile 6 von oben: lies ausgeglühtes statt umgeglühtes.
Seite 710, Zeile 11 von oben: lies ausgeglühter statt umgeglühter.
Seite 730, Zeile 15 von unten: lies tordierenden statt todierenden.

Berichtigungen zu Band II.

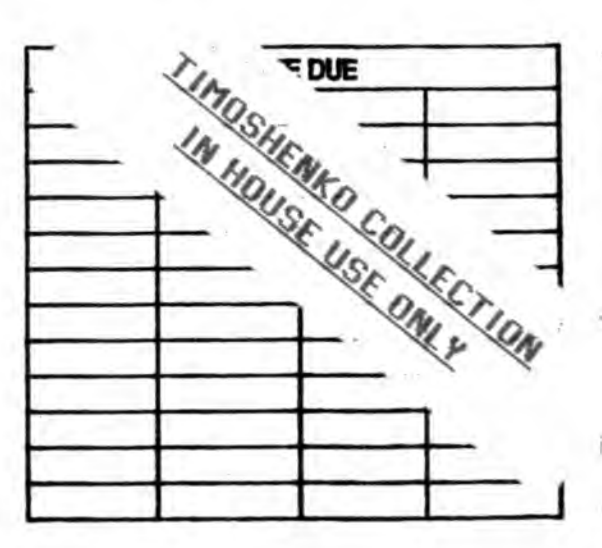
Seite 163, Zeile 9 von unten: lies 0,01 statt 0,001.
Seite 208, Zeile 15 von oben: lies merkbare statt endliche.
Seite 304, Zeile 12 von oben: lies Ablenkung statt Ableitung.
Seite 466, Zeile 11 von unten: lies Ca statt Cu.
Seite 466, Zeile 6 von unten: lies Übermangansäure statt Mangansäure.
Seite 478, Zeile 16 von unten: lies Fomm statt Former.
Seite 521, Zeile 16 von unten: lies Nitrosodimethylanilin statt Nitrodimethylanilin.
Seite 523, Zeile 8 von unten: lies HgJ_2 statt AgJ_2.
Seite 699, Zeile 20 von oben: lies 29, 124, 1897 statt 125, 1897.
Seite 730, Zeile 15 von oben: lies diese statt die.
Seite 747, Zeile 13 und 14 von unten: die Worte „wie später gezeigt wird“ sind zu streichen.
Seite 960, Zeile 13 von oben: lies $1 - 2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$ statt $1 + 2 \sin^2 \frac{\varphi}{2}$.

Berichtigungen zu Band III.

Seite 400, Zeile 8 von oben sollte der Satz so geändert werden: Für die Mischung von Wasserstoff (m_1) und Sauerstoff ($m_2 = 16\, m_1$) berechnet.
Seite 695, Zeile 21 von oben: lies Kampfer statt Kupfer.




Stanford University Libraries
3 6105 010 765 530


DUE
TIMOSHENKO COLLECTION
IN HOUSE USE ONLY

